

VEGYTANI LAPOK.

II. kötet.

1884. Január—Február.

1—2. szám.

(ELSŐ SOROZAT 14—15-DIK SZÁMA.)

SZERKESZTI ÉS KIADJA: FABINYI RUDOLF.

Megjelenik Julius és Augustus kivételével minden hóban.

Előfizetési ára egy évfolyamra 4 frt.

Mindennemű küldemények a „Vegytani Lapok“ szerkesztőségéhez (Kolozsvárt tud. egyetemi vegytani intézet) czimzendők.

A) EREDETI KÖZLEMÉNYEK.

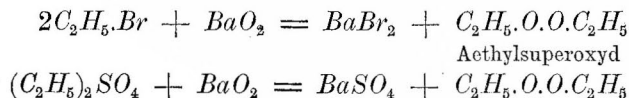
I. Közlemények a kolozsvári tud. egyetem vegytani intézetéből.

Dr. Fabinyi Rudolf tanártól.

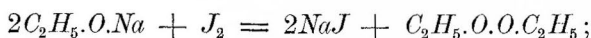
17. FABINYI RUDOLF. A Jód behatása Natriumalkoholátra Benzólos oldatban.

Hydrogén-superoxyddal analog-alkotású Szénvegyeket, az Acetyl- és Benzoyl-superoxyd kivételével nem igen ismerünk. Valjon az Alkylsuperoxydok mindenestre nagy érdeket ígérő tagjainak előállítására, történt-e eddig kísérlet vagy nem, arra a rendelkezésemre álló irodalom gondos átkutatása után sem akadhattam. Ha e vegyületek egyáltalán előállíthatók, úgy ez csakis alacsony hőmérséknél fog történhetni és oly mellékfolyamatokkal kapcsolatban, melyek a superoxydok képződésére szükségelt energiát nyújthatják.

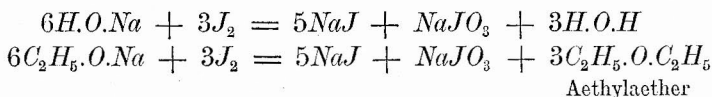
Meglehet, hogy képezésük bizonyos körülmények között, talán a Hydrogén-superoxyd készítésének módjára történhetik, ha savak helyett Alkylhaloidekkel vagy Kénsavasalkyl-aetherekkal hatunk Baryumsuperoxydra:



Vagy előállíthatók esetleg az Alkoholátokból, ha ezekre Halogének hatnak:



nincsen ugyan kizárva azon lehetőség, hogy a Halogének és az Alkoholátok között végbemenő folyamat analogonja lesz a Halogének és Alkalihydrát közt történőnek:



mely esetben közönséges Aetherek fognának előállani, Jodnatrium és Jódsavsnatrium mellett.

A múlt hóban időt nyertem e kérdés megvizsgálására. — Egyelőre az utóbbi útát választám. Az alkali-fémek Alkoholátjai vegytiszta állapotban csak nehezen vagy egyáltalán nem nyerhetők. Oka ennek rendkívüli bomlékonyságuk víz jelenlétében. Már magát az Alkoholt is bajos tökéletesen vízmentesíteni; még nehezebb megakadályozni azt, hogy a készítésnél az Alkohol és a Natrium, legalább pillanatokig, a levegővel ne érintkezzen s abból vízgőzt ne vegyen föl. A víz pedig rögtön felbontja a Natriumalkoholatot Alkoholra és Natriumhydrátra:

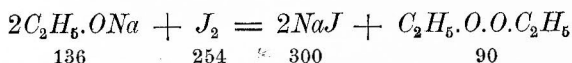


az Alkoholát tehát Nátronhydrát tartalmú lesz. Lieben szerint ugyan (Annalen d. Chem. u. Pharm. 158. 151.) a Natriumhydrát az absolut-Alkoholal visszalakít vizet és Alkoholátot, de ez csak részleg egy bizonyos egyensúlyig megy, úgy, hogy ha egyszer víz belesikerül az anyagokba, az Alkoholát mindig, ha csekély mennyiségben is, de Nátronhydrátot fog tartalmazni.

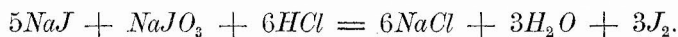
A finom szeletekre vágdalt s kőolaj alatt lemerít Natrium szűrőpapir közt lehető gyorsan az olajtól megszabadítva, fölös mennyiségű absolut Alkoholba lett adva. Az Alkohol függőleges hűtővel ellátott lombikban, vízfürdőn állt s az egész operáció tartama alatt száraz Hydrogénáram vezetett a lombikon át. Midőn a tömeg sűrűdni kezdett, s a Nátrium már csak lomhán hatott, eleinte a vízfürdőn, később olajfürdőben enyhe forrásban tartatott. A Nátrium utolsó részleteinek eltűnése után, a változatlan fölös Alkohol lepároltatott s a visszamaradó hófehér tömeg végül 200° C.-nál addig hevítettett, míg csak Alkoholcseppek jelentkeztek. — Csak így lehet az Alkoholátot, mely az utolsó tömecs jegecz-Alkoholt makacsúl visszatartja, Alkoholmentesen nyerni. Az Alkoholat vastag, kemény kéreg alakjában marad vissza s csak nehezen vehető ki a lombikból, legczélszerűbben a lombik feláldozásával. Gyorsan megtörve, lisztfinomságú, erősen megköhögtesítő, hófehér port képez.

Ily módon lőn nyerve a Nátriummethy lát is.

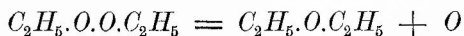
A fönnt adott egyenletnek a következő mennyiségi arányok felelnek meg:



A reakció keresztülvitelére, legalább az egyik anyagra nézve, oldószerrel kellett gondoskodni. E célra a Benzolt választám, mely jegecsez Benzolból lefractionálva, 79—80° C. között ment át, s benne oldám föl a Jódot. Az egyenlet által előírt mennyiség negyedét öt részletre osztva, öt lombikba hoztam, tehát egy-egy lombikba 12.8 gr. Jódot, oldva 46 gr. Benzolban. A lombikok hűtése mellett, részletekben adtam mindegyikbe 6.8 gr. Natriumalkoholátot, folyton mozgásban tartva és rázva a folyadékot. A reakció gyenge hőfejlés mellett ment végbe, mely azon esetben, ha az Alkoholát három részletben, 10—10 percnyi időközben adatott a lombikba, s ez utóbbi nem lett lehűtve, 42° C.-nyi hőmérsékletet eredményezett a harmadik részlet beszórása után. Négy lombikban, mely hideg vízben tartatott, a hőmérsék 26° C.-nál magasabbra nem emelkedett. Ez alatt semmiféle gáz el nem szállt, s az Alkoholát beszórása után jól bedugaszolt palackokban, a kinyitáskor nyomáskülönbözet nem volt észrevehető. Az Alkoholát összes mennyiségének fölhasználása után, a folyadék már csak gyengén, vöröses-sárgára volt színezve s egy-két decigramm Alkoholáttal összerázva, teljesen színtelen lett. A kivált csaknem fehér színű Jódnatrium borsótól kölesszemnyi nagyságú golyókban a lombik fenekére szállt. Róla leöntetvén a folyadék, Benzollal utánmosatott s megszüretett. A 120° C.-nál megszáritott só 76 grammot nyomott; az egyenlet szerint 75 grammnak kellett volna képződnie. Vízben könnyen és tisztán oldódott, azonban Sósav hozzáadására erős barnavörös színt nyert, Jód vált ki belőle, tehát Jódnátrium mellett, Jódsavsnátriumot kellett tartalmaznia:



E körülmény gyanússá tette az eredményt, arra lehetvén következtetni, hogy a Jódsavsnátrium a várt Aethylsuperoxyd oxydáló hatásának, tehát ez utóbbi fölbomlásának köszöni eredetét:

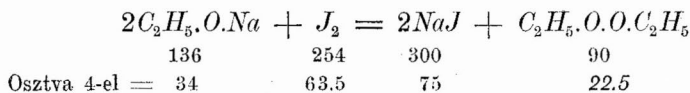


de ekkor Aethylaethernek kellett volna képződnie, analog módon, mint a Hydrogénsuperoxyd fölbomlásánál víz keletkezik. Már pedig az Aethernek nyoma sem foglaltatott a folyadékban. Miután egy kis próbájában meggyőződtem, hogy veszély nélkül

lepárolható, fractionált lepárlásnak vettem alá. A folyadék először 60°C.-nál kezdett forrni s mintegy $\frac{1}{5}$ -öd része 60—70° közt ment át; innen gyorsan emelkedett a hőmérő a 78-ik fokig, s a többi $\frac{4}{5}$ -öd 78—84° között ment át; a lombik alján igen kevés, sűrű folyadék maradt vissza, mely Aetherrel fölvétetvén, az Aether elillanása után Jodoformot hagyott vissza, mely szagáról és jegeczalakjáról könnyen fölismerhető.

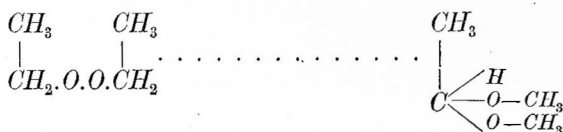
A lepárolt részletek több mint hússzorta ismételve fractionáltatván, legvégül csak két különmemű folyadékot eredményeztek, melyek közül az egyik állandóan 65—67° között, a második 78—81° között forrt (Geissler-féle normál hőmérő; higanyszál egészen a gőzben; nyomás 728 mm.). Ez utóbbi a változatlanul visszanyert Benzol volt; az első, melynek mennyisége 24 grammot tett, egy vízben látszólag keveset, Alkohol, Benzol és Aetherben ellenben könnyen oldódó folyadékot képezett. Szaga igen erős, sajátzerű, némileg még mindig a Benzolra emlékeztető volt. Diagnosisa sok nehézséget okozott; az egyáltalán nem volt valószínű, hogy a keresett Aethylsuperoxyd legyen, mert hogy ez bomlás nélkül annyiszor lepárolható tiszta állapotban és közönséges nyomásnál, nem volt föltehető. 65—67°-nál az eddig ismert folyadékok közül csak egynehány, s itt tekintetbe vehetően csak is egy forr, a Dimethylacetal (Fp. 66°). Dimethylacetal kéznél volt, összehasonlítottuk tehát. Ha valaki egy néhány napig folyton erős szagú folyadékokkal dolgozik, végre minden szagban fölfedezhet hasonlatosságot, csak akarni kell. Növendékeim is csakugyan megtalálták a hasonlatosságot, az új folyadék és a Dimethylacetal szaga között, de a Benzolt is kivették mellette. Lepároltuk tehát még néhányszor; 65.5—66.8° közt ment át végül mintegy köbcentiméter kivételével minden. Szaga mindamellett csak keveset változott. Meghatároztuk fajsúlyát, s ezt 18°C. hőmérséknél 0.849-nek találtuk. A Dimethylacetal fajsúlya: 0.855.

A mennyiség (22 gr.), melyet belőle nyertem, igen közel megegyezett azzal, melynek elő kellett volna állnia, ha a vegy-folyamat simán Aethylsuperoxydot eredményezett volna:



Végül, és a mi a legsúlyosabb momentumot képezte: a Dimethylacetal isomér az Aethylsuperoxyddal. A nem állandó Superoxydból tehát intramolecular-atom-áthelyező-

léssel az isomér Dimethylacetal keletkezhetett! És hozzá sima, quantitativ folyamatban! Ha igaz, valóban igen meglepő és theoretikailag nagyfontosságú eredmény. Csak a mechanismusa kissé nehezen érthető:



Azon reményben, hogy majd megkapjuk hozzá a kulcsot, távoztunk e váratlan fölfedezés után az nap a laboratoriumból.

Más napra meg is találtuk a kulcsot — de a zár mögött mást, mint a mire el völtünk készülve.

Legelőször is feltűnt a rendkívül kormozó láng, melylyel a folyadék égett, holott a Dimethylacetal csaknem úgy ég, mint az Alkohol. A Dymethylacetal vízben ugyan nehezen, de mégis teljesen feloldódik, a kérdéses folyadékból hasonló körülmények között mindig sok olajos csepp maradt oldatlanul.

Natrium igen hevesen hatott reá, rohamosan fejlesztvén belőle Hydrogént; víz nem lehetett jelen az anyagban, de a reakció után minden valószínűséggel H y d r o x y l t tartalmazó vegyre kellett következtetni.

A Natriummal kezelt folyadék kiöntve, rögtön hártáival húzódott be, igen sűrű pépszerű állományt nyert, de teljesen nem szilárdult meg. Ha Bromvízzel lett rázva, Bromnatrium képezése mellett, Aether által kivonható, nem kellemetlen szagú, olajos cseppeket adott.

Dimethylacetal tehát semmiképen nem lehetett. A további előleges kémlések bővebb felvilágosítást nem igérvén, quantitativ elemzése vétetett kilátásba. Előbb azonban ez érdekes test tömegcsének nagyságáról, illetve tömegsúlyáról kívántam tájékozást szerezni. Meghatároztam tehát gőzének sűrűségét a Hofmann-féle eljárással, vízgőz alkalmazásával. A nyert eredmények következők:

- (G) A folyadék súlya 0.0937 gr.
 (V) A folyadék gőzének térfogata 139.9 köbc.
 (t) A fürdő (vízgőz) hőmérséke 99.4° C.
 (B) Észlelt légnyomás 736.3 millim.
 (H) A csőben levő higanyoszlop magassága (reducálva) 486.9 „
 (f) A higanygőzök feszélye 99.4° C.-nál 0.3 „

A levegőre vonatkoztatott sűrűség (S) tehát:

$$S = \frac{G \cdot 760 (1 + \alpha t)}{V (B - H - f) \cdot 0.001293} = \frac{0.0937 \times 760 (1 + 0.00367 \times 99.4)}{139.9 (736.3 - 486.9 - 0.3) \cdot 0.001293} = 2.157$$

s a tömegcsúly e szerint:

$$2.157 \times 28.9 = 62.3.$$

Ezen tömegcsúlylyal a vázolt folyamatban képződhető vegyületek egyike sem volt összeegyeztethető. Ekkor erősödött meg bennem a már az előleges vizsgálatoknál ébredező gyanú, hogy daczára az állandó forrpontnak, melyet e folyadék mutat, még sem lesz egynemű. A kormozó láng, melylyel égett, telítetlen, széndús anyag jelenlétét jelzé; a sajátyszerű, Benzolra emlékeztető utószag, melylyel legvégül is bírt, oly két körülményt képezett, mely most súlyosan az előtérbe nyomult s azon föltevésre vezetett, hogy a folyadékban még Benzolnak kell foglaltatnia, melyet daczára a sok fractionálásnak, daczára 11—12^o-kal magosabb forrpontjának, még nem sikerült teljesen kiválasztani. De akkor mi van a Benzol mellett, melylyel oly makacsúl társúl? Észrevettem volt, hogy a folyadék vízben nehezen oldódik és sok víz hozzáadása után is még mindig részben oldatlannúl visszamarad. A Benzol vízben csak nyomokban oldható, ha tehát vízzel kirázom, külön választhatom a másik anyagtól, fölteve, hogy ez könnyebben oldódik a vízben. Megtevé. A fölülúszó olajszerű cseppek csakugyan határozott Benzolszaggal bírtak, erősen kormozó lánggal égtek és egyáltalán úgy viselkedtek, mint a Benzol. — A vizes oldatban kell most lennie a hydroxyles vegynek; ez oldat fölmelegítésével a Benzólos szag mindinkább gyengült, s mellette most leginkább a közönséges Alkoholra emlékeztető szag tűnt elő. Hátha a hydroxyles vegy nem egyéb Aethylalkoholnál? De hogyan képződhetett volna ez a leírt folyamatnál? Lehet-e, hogy a 80^o-nál forró Benzol és a 78^o-nál forró Alkohol 65.5—66.8^o közt állandóan forró elegyet képezhessen? És ha mégis úgy van? — Keressük tehát az Alkohol.

Az olajos cseppektől elválasztott vizes oldat, kevés porrá-tört Jóddal és Kálilúggal enyhén megmelegítve, megsárgúl, zavaros lesz és tüképű, sárga színű jegeczeket rak le dúsan a kémleő-cső fenekére. Ez a Jodoform, mely nyomatékosan szól az Alkohol jelenléte mellett.

Ha Benzol és Alkohol foglaltatik a folyadékban és pedig

mint a kísérletek mutatják, jelentékeny mennyiségben, akkor a csekély gőzsűrűség és kis tömegcsúly 62,3, melylyel bír, nem lehet többé feltűnő. Sőt ha föltesszük, hogy csak Benzolból és Alkoholból áll, akkor a nyert értékkel teljesen megegyeznék e két anyagból álló oly elegynek sűrűsége és tömegcsúlya, mely tömegcsúlyaik viszonya szerint készítették belőlük.

Az Alkohol tömegcsúlya 46, a Benzolé 78, a kettő összegének fele pedig:

$$\frac{46 + 78}{2} = 62$$

De az ilyen elegynek akkor, ha nem véletlen a számított értéknek összevágása a talált tömegcsúlylyal, azon hőmérséknél is kell forrnia, melynél a nyert folyadék forr!

78 gr. Benzol 46 gr. absolut-Alkohollal keverve 65°-nál jön tényleg forrásba és csaknem teljesen 65—67° közt párolog át a szedőbe.

Ez tehát az eredmény. A nyert folyadék tényleg nem egyéb, mint Alkohol és Benzol elegye, egyenlő tömegcsúlyok szerint.

Hogy egymással minden arányban elegyedő folyadékokból képezett elegyek között olyanok előfordúlnak, melyek az elegyen jelenlévő legalacsonyabb forrpontú folyadéknál is mélyebben forrnak, azzal a szerves vegytan terén bűvárlatokkal foglalkozónak elég alkalma nyílik megismerkedni, azonban ritka eset oly nagyfokú eltérés, mint a Benzol és Alkohol elegyénél constatált. Utánkeresve az irodalomban reátaláltam, hogy a folyadékelegyek forrásának tüneményeivel foglalkozva, már Regnault észlelte a Benzol-Alkohol-elegy alacsony forrpontját. (Regnault. Relation des expériences etc. t. II. és kivonatban Wurtz: Dictionnaire de Chimie. T. I. (1870) p. 1214—16, továbbá Supplément 5-e Fascicule, p. 662—63.) Ő 748.7 millim. nyomásnál 66.45°-nál fekvőnek találta, melylyel az általam észlelt megegyezik.

Oly folyadékok forrására nézve, melyek egymással nem elegyednek, Dalton törvénye alkalmazható: mindenik folyadék úgy párolog mintha egyedül lenne, vagyis az elszálló gőzelegy feszélye egyenlő az egyes gőzök feszélyének összegével. Ha forrásba hozunk ily folyadékokat, melyek egymásban nem oldódnak s ha az illékonyabb folyadék nagyobb sűrűségénél fogva, a kevésbé illó alatt foglaltatik, nem ritkán azt tapasztaljuk, hogy a forrás hőmérséke teljesen megfelel azon hőmérséknek, melynél a gőzök feszélyének ösz-

szege egyenlő a légnyomással. De ez csakis akkor történik, ha a forrás igen gyenge és ha az első folyadék gőzbuborékai a második folyadékéval telítődhetnek. Mennél inkább gyorsítjuk a forrást, annál inkább közeledik a forrás hőmérséke az illékonyabb folyadék forrpontjához. — *Regnault* egy ízben 750.8 mm. nyomásnál egyenlő mennyiségű víz és Szénkénegből álló keveréket hozván óvatosan forrásba, a gőzelegy hőmérsékét 43° C.-únak találta. Ezen hőmérséknél a kevert gőzök feszélyének összege 751.3 mm. tesz ki. A különbség közötté és a kísérletnél uralkodó légnyomás között ez esetben tehát igen csekély volt; kisebb nyomásnál sokkal jelentékenyebb lett volna és még temesebb igen nagy nyomásnál.

Azon körülményből, hogy a gőz feszélye a tömecsek számától függ, melyeket a gőz egy adott hőmérséknél magában foglal, azt lehet következtetni, hogy két folyadék destillációjánál, az egyes folyadékok részéről átmenő tömecsek száma, feszélyükkel egyenesen arányos leend. Ha a feszélyt P és p -vel, a tömecssúlyt M és m -mel jelöljük, akkor a következő egyenlet adja a destillációnál átmenő Q és q mennyiségek viszonyát:

$$\frac{P}{p} = \frac{\frac{Q}{M}}{\frac{q}{m}} = \frac{Qm}{Mq}$$

Ezen következtetés helyességét *Naumann A.* kísérleti úton igazolta. (*A. Naumann. Berichte d. deutsch. chem. Ges.* 1877. 1421. 1819. 2014 és 1878. 33.)

Az egymással elegyedő folyadékok forrását szabályozó törvények azonban sokkal bonyolultabbak. A vonzás, melyet a különböző tömecsek ily esetben egymásra gyakorolnak, azt eredményezi, hogy az elegy gőzének feszélye nemhogy egyenlő lenne az egyes alkatrészek feszélyének összegével, hanem gyakran még csekélyebb, mint az illékony folyadéké; a következmény az, hogy ez utóbbi forrása késleltetik. (*Regnault m. f. és Alluard. Annales de Chimie et de Pharm.* (4) T. I. p. 243. továbbá *Konowalow. Annalen der Physik und Chemie* (2). B. XIV. S. 34. 210.)

Igen valószínű, hogy a gőzalakot öltő tömecsek száma itt is arányban van a gőz tényleges feszélyével, melylyel az elegy alkatrészei bírnak; hanem az egyik folyadéknak a másik gőzére gyakorolt oldó hatása folytán e feszélyek a jelenlevő testek viszonyos mennyiségétől függvén, a destillációnál átmenő mennyi-

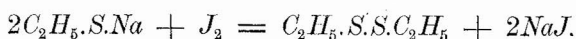
ségeknek általában változniok kell, a destilláció minden pillanatában.

Elméletileg meg lehet engedni és a tapasztalat tényleg igazolja is oly folyadékelegyek létezését, a melyek állandó nyomásnál, egy adott hőmérséknél együttesen párolognak át, a mint az, az egymásban nem oldódó folyadékoknál történik; azonban a forrpontra nézve egyáltalán semmi általános szabályt nem lehetett még fölláttani.

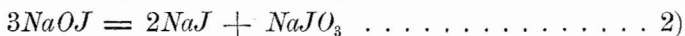
Miután e kérdés mind elméleti, mind gyakorlati tekintetben nem csak egy irányban nagyfontosságú s így kiváló figyelmet érdemel, bizonyára indokolva és kívánatos lenne, annak mennél több oldalról történő kísérleti áttanulmányozása. Miután pedig az erre vonatkozó bűvárlatok, legalább részben, aránylag csekélyebb segédeszközöket igényelnek, kisebb berendezésű laboratóriumokban is végrehajthatók lennének. Megkezdjük mi is ez irányban a kutatást, és pedig legelőször azon kérdés eldöntésére, valjon a forrpont jelentékeny depressiója egyaránt előfordúl-e mind a telített, mind az ugynevezett telítetlen, az az egy-nél többszörös atomkapcsolást (Allyl, Acetylén, Propargyl, Benzol stb.) tartalmazó és végül a kétféléből vegyesen (p. Alkohol-Benzol) készített folyadékelegyek mellett. A kérdésnek ez irányban való föltevésére azon észlelet bírt, hogy az eddig ismert, nagymérvű forrpont depressiót mutató esetekben, a két egymásban oldódó folyadék közzül, legalább az egyik a telítetlen sorozatokba tartozó vegyületből áll. Ha ez általánosnak bizonyúl-na, nem lehetetlen, hogy egyéb érdekes tények ismeretéhez vezethetne.

A mi illeti végül azon tény magyarázatát, hogy a Jód behatásánál Natriumalkoholátra Benzolos oldatban, sem Aethylsuperoxyd*) vagy ezzel isomér-vegyület, sem Aether, hanem kevés Jodoform mellett egyszerűen Aethylalkohol keletkezett, úgy az nem igen található másban, mint azon körülményben, hogy a Natriumalkoholát kevés Natriumhydrátot tartalmazott. Ez utóbbinak csekély mennyisége valóban elegendő lehet, hogy a vegyfolyamatot azon irányba terelje, a melyben az tényleg végig ment.

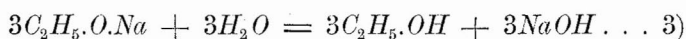
*) Az Aethylsuperoxydnak megfelelő kénvegy, az Aethyldisulfid, Kekulé és Linnemann szerint (Annalen d. Chemie u. Pharm. 123. 273) meglehetősen sima vegyfolyamatban nyerhető Jódnak behatása által Aethylsulfidnátriumra:



A Jód ugyanis a Nátriumhydrátra hatva, vele Jódnatriumot, vizet és Aljódsvasnátriumot képezett, mely utóbbi aztán Jódnátriumra és Jódsvasnátriumra alakult át:



A reakciónál nyert 76 grammnyi száraz só, tényleg Jódsvasnátriumot is tartalmazott. Az 1) vegyfolyamatban a Nátriumhydrátból kiváló víz a fölötte bomlékony Nátriumalkoholátra hatván; azt Alkoholra és Nátriumhydrátra bontotta föl:



Az így keletkező Nátriumhydrát új Jódmenntiségekkel ismét az 1)-ső egyenlet szerint, vizet választott ki, mely a maga részéről megint Alkoholátot bontott föl stb. Látható ekként, hogy nem sok Nátriumhydrátnak kelle az Alkoholátban tartalmaztatnia (mely alkalmasint főleg az Alkoholát kivevésénél és porrártörésénél stb. keletkezett), hogy az összes fölhasznált Alkoholát Alkoholra fölbontassék. A mellesleg képződött kevés Jodoform pedig a Nátriumhydrát és Jódnak a kiváló Alkoholra gyakorolt együttes hatása által jött létre.

II. KLUG NÁNDOR tanár. A bőr szerepéről a Szénsavkiválasztás körül békánál.*)

Békánál a Szénsav kiválasztása körül Spallanzani és Regnauld - Reiset vizsgálatai óta, a bőrnek nagyobb fontosságot szoktak tulajdonítani, mint a tüdőnek. Azonban sem ezen buvárok vizsgálatai, sem az előttünk fekvő egyéb irodalmi adatok nem nyújtanak bizonyítékot, mely a béka bőrének állított szerepét tényleg kétségkívülivé tenné. A buvárok majd a béka tüdőit vágták ki, majd annak testét valamely légáthatlan mázzal vonták be s így figyelték meg, meddig marad életben az állat ezen behatások után, vagy meghatározták a kiválasztott Szénsav mennyiségét is.

A tüdőlégzés kizárása a tüdők kimetszése által olyan behatás, mely az állat légcserejére lényegesen változtatólag kell hogy befolyjon; megfosztja az állatot sok vértől és nem kö-

*) Kivonat a kolozsvári Orvos-Természettudományi társulat február havi orvosi szakülésén tartott előadásából.

zönyös az állat légcseréjére maga a mélyen ható sebzés sem. — Egyedül Bidder kísérlette meg a tüdőlégzést más módon is, tudniillik az állat curarisálása által, kizárni. Ez azonban szintén czéltévesztett eljárás volt, minthogy a curara maga, mint olyan, csökkentő befolyást gyakorol az anyagcserére; az tehát, hogy Bidder találta, miszerint a curarisált és így tüdőivel nem légző béka bőrlégcseréje az összes légcserének $\frac{3}{4}$ -ét téli békánál és $\frac{2}{3}$ -át nyárinál teszi, a légcserénél a bőrnek, illetőleg tüdőnek jutott szerepre vonatkozólag mit sem bizonyít.

A bőrlégzés kirekesztése, a testnek Borszeszben oldott légáthatlan mázzal bevonása által, a Borszesz narkotizáló hatása miatt öli meg a békát. Mások azon feltevésből indultak ki, hogy kevés víz, ha ezt meg nem újítjuk, megakadályozni képes a bőrlégzést, és a békákat hengerüvegben nyakig víz alá, majd olaj alá merítették. Azonban a víz a kiválasztott Szénsav egyrészét maga nyelte el, az olaj pedig egyenesen kártékony hatású volt; minden egyszer olajjal tett kísérletre használt béka másnapra elhalt. Gummi arabicum-port is hintettek a békára a bőrlégzés elnyomása céljából; de ez az állattól annyi vizet vont el, hogy végre a vér benne keringeni megszűnt, mert annyira besűrűdött. Nem kevésbbé hasznavehetetlennek bizonyult a béka testének bevonása Kovasavaszatronnal, Damargyanta és Terpentinolajból készített mázzal, Collodiummal és más hasonló anyaggal.

A kérdés csak olyan vizsgálatok által dönthető el, melyeknél a valamely béka által a tüdők és bőr útján kiválasztott Szénsav külön-külön, de egyszerre határoztatik meg. Ezen kísérlet azután kiegészíthető volna még olyan vizsgálatokkal, melyek által a bőr útján kiválasztott Szénsavat azalatt határozzuk meg, mialatt a tüdők útján semmi légcseré nem történik; a tüdőlégzés kizárásának természetesen a tüdők minden sértése nélkül kell megtörténni. E célra legalkalmasabb azon eljárás, melyet más helyen (Orvos-Természettudományi Értesítő 1881. évf. 155 stb. I. és Centralblatt f. d. medic. Wissenschaften 1881. évf. 53. sz.) ismertettünk és mely abban állott, hogy a béka két vagusát közvetlenül a for. condyloidemből kitérése helyén átmetszük. A tüdők tudniillik a vagusok átmetszése után néhány nappal teljesen légtelenekké lesznek.

A vizsgálatnak a jelzett módon eszközzésére légzőkészüléket szerkesztettem, melybe Szénsavtól megtisztított levegőt vezettem be. Ezen légzőkészülék lényegében egy külső és egy belső harangból áll. Mindkét üvegharang egy kis asztalkának megfelelőleg készített egy-egy árkában áll, mely két árok Higanyval meg van töltve, hogy az üvegszélek légmentesen el-

zárva legyenek. A külső harang üre 20 cmt. magas és 12 cmt. széles; a belső 12 cmt. magasság mellett csak 8 cmt. szélességű. A külső harang felső nyílását elzáró kautschuk-dugón keresztül két üvegcső van vezetve, melyek közül az egyik a Szénsavtól ment levegőnek a harang ürébe való bevezetésére, míg a második ezen levegőnek onnan kivezetésére szolgál. A belső üveghengerbe az asztallapon keresztül vezetett két üvegcső ugyanazon célra való. A bevezető üvegcső a harang ürén végig van vezetve, a kivezető ellenben benyílási helyéhez közel végződik; ez által el van érve az, hogy a bejutott levegőnek az egész ürön végig kell áramolnia, mielőtt onnan kiszivattyúztatik.

A belső üveghengeren, közel annak felső széléhez, árok van körüskörül vezetve, mely arra való, hogy felső nyílását erős kautschukhártyával légmentesen bekötni lehessen. A henger-üvegbe végre egy ráma illik, melyhez a kísérletre szánt állat kötve van. A henger felső nyílását elzáró kautschuklemez közepén egy kerek lyuk van kivágva s ezen keresztül a béka feje a külső harang ürébe áttolva, úgy tehát, hogy míg a béka testét és végtagjait a belső hengerüveg levegője körülfolya, addig fejét a külső harang levegője mossa. Az erős kautschukhártya légmentesen odaszorúl a béka nyakához és a két harang levegőjét teljesen elzárja egymástól.

A harangokból szívó edények által kiszivott levegő vagy egyenesen áramolt a szívó edényekbe, vagy Barytvízoldatot tartalmazó edényeken át, a harangokba pedig Szénsavment levegőn vezetve. A béka által kiválasztott és a Barytvíz által megkötött Szénsavat a térfogatossá elemzés ismert módja szerint határoztam meg.

A kísérleteket november és deczember hónapokban hajtottam végre oly békákon, melyeket a kísérlet előtt több nappal a hideg szobából, melyben azokat tartani szoktuk, meleg szobába áthoztuk.

Oly esetekben, melyeknél a kautschukhártya széle a szájzúg és dobhártya alatt közvetlenül vonúlt el, a fejbőr és a tüdők útján kilehelt Szénsav mennyisége, a többi testfelület által kiválasztott Szénsav mennyiségéhez, középértékben úgy aránylott, mint 1 : 3.07-hez; ha a tüdők útján történő Szénsavkiválasztást kizártuk, ezen arány 1 : 3.43 lett. Mint látni, az eltérés a két eset eredményeiben felette csekély.

Szembetűnik a tüdők által kiválasztott Szénsav aránytalanul kis mennyisége akkor is, ha a két rendbeli kísérletek alkal-

mával a fejbőr, illetőleg a fejbőr és tüdők útján 24 óra alatt 100 gr. testsúlyra kiválasztott Szénsavmennyiséget egymással összehasonlítjuk. E szerint a fejbőr által egyedül kiválasztott Szénsavmennyiség három kísérletben összesen csak 63.5 millgr-mal volt kisebb mint három más esetben, a melyekben a tüdők is közreműködtek, és a tüdők által kiválasztott Szénsav, az egyedül a fejbőr által kiválasztott Szénsav $\frac{1}{3}$ -ának felelt meg csak.

Olyan békákon is tettem kísérleteket, melyeknél a kautschuk-hártya a közlekedést a külső és belső harang levegője közt az állat szemei felett zárta el; tehát jóval kisebb része volt kiválasztva a többi testfelülettől. Ilyen esetekben a fej még szabadon hagyott része által kiválasztott Szénsav mennyisége a többi bőr útján kiürült Szénsav mennyiségéhez úgy aránylott, mint 1 : 4.46-hoz. Mindkét esetben tehát jóval kisebb a fejbőr által kiválasztott Szénsav mennyisége az előzetes kísérletekben talált mennyiségnél, ellenben a két eset eredménye között — noha a tüdők az egyikben nem légzettek — különbség jó formán nincsen.

Egyfelől tehát a légzőbőrfelület nagyságának megváltozása tetemesen módosítja a kiválasztott Szénsavmennyiséget, másfelől pedig a tüdők kizárása alig észrevehetően módosítja a légcserét. Így tehát méltán tekinthető a bőr a béka igen fontos légzőszervének, sőt a téli hónapokon, meleg helyen tartott békánál is, mondhatni, egymaga végzi a Szénsavkiválasztást.

III. ULBRICHT R. Előleges közlemény a vonatanyag mustban és borban való meghatározásáról.

A bor vonatanyagának meghatározására tett indítványok igen számosak, a nélkül, hogy egy is általános elismerésre talált volna. Ezen körülmény arra mutat, hogy egyik sem találta el a szeg fejét, és hogy egyáltalában nehéz itt a helyes módot megtalálni, mely minden követelménynek eleget tegyen.

G. Holtzner (Zeitschrift f. d. gesammte Brennerci 1883. S. 67.) kimutatta, hogy Balling, Steinheil és Schultze-Ostermann saccharimetricus tabellái megegyező értékeket adnak és egyenértékűeknek tekinthetők, ha az eredeti számértékeket ugyanazon hőmérsékre (15°C) és vízment anyagra vonatkoztatjuk. Én ezen irányban egy lépéssel tovább mentem és az itt közlendő eredményekhez jutottam.

Súly- százalékok	<i>Brix</i>	<i>Gerlach</i>	<i>Chancel</i>	Schultze- Ostermann	<i>Chancel</i>	<i>Salomon</i>
	N á d - c z u k o r			Kiv. Sörf.	Invertcukor	Dextrose
	Fajsúlyok 15° Celsiusnál, ha a víz fajsúlya 15°-nál = 1					
0.5	1.00196	1.00196	—	1.00197	—	—
1.0	1.00393	1.00393	1.00370	1.00393	1.00380	1.00382
5.0	1.01982	1.01981	1.01937	1.01996	1.01967	1.01970
10.0	1.04032	1.04028	1.03985	1.04061	1.04024	1.03983
15.0	1.06155	1.06150	1.06111	1.06200	1.06151	1.06087
19.0	1.07909	1.07903	1.07860	1.07966	1.07890	1.07829
20.0	1.08355	1.08349	1.08313	—	1.08333	1.08273
25.0	1.10638	1.10631	1.10597	—	1.10597	1.10462
30.0	1.13003	1.12995	—	—	—	1.12718

Ezen számértékek olyannyira megegyeznek, — a Dextrosera vonatkozó kivételével, mely azonban mint ilyen, a bor és mustban nem szokott előfordúlni, — hogy cukortartalomban dús borok és mustok vonatanyag-tartalma egész nyugodtan levezethető a fajsúlyból, még akkor is, ha az eredmények lehető pontossága kívántatik. A fennebbi táblázatból kivehető fajsúlykülönbségeknek megfelelő vonatanyagkülönbségek:

1 %	óldatoknál	0.001—0.058 %
5 "	" 0.034—0.111 "
10 "	" 0.013—0.109 "
15 "	" 0.003—0.110 "
20 "	" 0.044—0.089 "
25 "	" 0.0 —0.082 "

Ezen eredmény annál öröndetesebb, minthogy számos kísérletből, melyeket csak később közölhetek részletesebben, kitűnik, hogy az Almasav az Invertált cukor, Gyümölcscukor óldatok Kénsav fölött légüres térben szárítva, jelentékenyen nagyobb vonatanyag-tartalmat adnak; míg ellenben az Invertált és Gyümölcscukor-óldatok, valamint a Glycerin-óldat maradékai magasabb hőmérséknél folytatott szárítás mellett, folyton veszítenek súlyukból.

Sajnos, hogy a cukorban szegény boroknál, az aránylag nagy Glycerintartalom megakadályozza a vonatanyag-tartalom közvetlen levezetését a szeszmentesített bor fajsúlyából.

Régebbi időben meghatároztam a vizes Glycerin-óldatok fajsúlyait 17.5° C-nál és találtam:

(17.5° C-kú víz = 1)

0.5 %	óldat mellett	...	1.00108
1.0 "	"	"	1.00224
2.0 "	"	"	1.00462
4. "	"	"	1.00927

A felsorolt Glycerinmennyiségek megfelelnek 0.3044, illetőleg 0.6087, 1.2175 és 2.4349% $C_3H_5(OH)_3 - 2H_2O$ -nak.

Ha kiszámítjuk a fajsúlyokat, melyek megfelelnek $C_3H_5(OH)_3 - 2H_2O$ különbség 0.5 illetőleg 1 és 2%-ának, úgy nyerünk:

0.5 %	óldat számára	...	1.001825
1.0 "	"	"	1.00377
2.0 "	"	"	1.00761

tehát oly számértékeket, melyek csak keveset térnek el a Brix és Gerlach-féle eredeti számértékektől. A különbségek megfelelnek 0.028—0.046% vonatanyagnak; de tényleg a vonatanyag meghatározásánál ez által előidézett hiba kell hogy sokkal kisebb legyen, miután csak a Glycerinre, mint a vonatanyag egyik alkotórészére vonatkozik.

Hogy eliminálhassuk a Glycerin befolyását a vonatanyag piknometrikus meghatározásánál nyert eredményre, szükséges, hogy a borban talált Glycerin minden százaléka után a fajsúlyból levezetett vonatanyagtartalomhoz 0.39126%-ot hozzáadjunk, mert

$$\begin{array}{rcl} C_3H_5(OH)_3 - 2H_2O & = & 0.60874\% \\ 2H_2O & = & 0.39126\% \\ \hline C_3H_5(OH)_3 & = & 1.00000\% \end{array}$$

Hasonló úton el lesz kerülhető az Ecetsav és az ásványanyagok befolyása is, melyet a vonatanyag piknometricus vagy aräometricus meghatározásánál nyert eredményre gyakorolnak. — Az erre vonatkozó kísérletek keresztülvitelét fenntartom magamnak.

Magyar-Óvár, 1884. febr. havában.

IV. SONNENFELD JAKAB. Az Indigó értékének meghatározása.

Az Indigó értékét a benne levő Indigókék határozza meg. Minthogy pedig a kereskedésben előjövő különböző Indigófajták Indigotin-tartalma igen változó, azért gyakorlatilag is igen fontos egy olyan módszert keresni, a melylyel az Indigót gyorsan és pontosan meg lehet határozni. Ilyen

módszer jelenleg még nem ismeretes. Azok, a melyeket jelenleg használnak és a melyeket röviden le fogok írni, adhatnak ugyan ugyanazon körülmények között relative pontos eredményt, de quantitativ pontosságra nem tarthatnak igényt.

A javaslatok, a melyek az Indigó értékének meghatározására tétettek, a következő csoportokba oszthatók:

I. Az Indigókéket, mint olyat, leválasztjuk és lemérjük.

II. Az Indigókéket oxydáljuk és a fölhasznált oxydáló folyadék mennyiségéből következtetünk a festőanyagra.

III. Az Indigóval próbafestést végzünk, és

IV. Colorimetrikus úton határozzuk meg az Indigót.

Leginkább a II. és IV. eljárást használják, az I. igen hosszadalmas, a III. pedig nem ad jó eredményeket.

I. Ezen eljárás Berzelius-tól származik, a ki a következőképpen járt el: Finomra tört Indigóból lemért egy bizonyos mennyiséget, azt Mésztejjel és Vasvitriollal reducálta és egy bizonyos térfogatra hígította. Miután a csapadék leülepedett, a fölötte álló tiszta folyadékból kivett egy alliquot részt, azt Sósavval keverte és levegőn hagyta állni, míg az Indigófehér Indigókékké oxydálódott. Az Indigókéket szűrőn gyűjtötte, szárította és lemérte és belőle következtetett az egésznek Indigótartalmára. Ezen eljárást, minthogy igen körülményes és még sem igen pontos, ma már nem igen használják.

II. Mint tudjuk, az Indigókék, oxydáló szerek behatása folytán, Isatinná alakul, a mely oldatba megy és a folyadékot sárgára festi. — Ezen reakcióra igen sok meghatározási módszert alapítottak, a melyek azonban mind abban a hibában szenvednek, hogy nemcsak az Indigókék oxydálódik, hanem a mellette levő Indigóbarna, Indigóvörös stb. szintén használ föl oxydáló anyagot. Az oxydáló szer vagy Chamäleon, vagy pedig Cl-t fejlesztő anyag.

A Chamäleont először Mohr ajánlotta¹⁾ Indigótitrálásra. Az Indigót mindenekelőtt föl kell oldani. Ezt úgy végezzük, hogy lemérünk körülbelül egy gramm igen finom porrá tört Indigót, azt egy üveg dugóval jól elzárható üvegbe tesszük, a melybe előbb 30 gr. mosott gránátot adtunk. Jól felrázzuk, mintegy 30 gr. conc. Kénsavat adunk hozzá és vízfürdőn melegítjük. Ha időnként többször fölrázzuk akkor a föloldás 2—3 óra alatt megtörténik. Az üvegbe ezután vizet öntünk, fölrázzuk és a kék oldatot átönrjük egy literes palackba. Ha ezt 4—5-ször vagyis addig ismételjük, míg csak a víz kékre festetik, akkor az összes Indigó oldatban van és a Gránát visszamarad az üvegben. Az oldatot most 1 literre hígítjuk és készen áll a titráláshoz. A kísérlethez vett Chamäleon körülbelül $\frac{1}{20}$ -ad normál lehet.

¹⁾ Dingler, Polytechnisches Journ. CXXXII. p. 363.

A titrálásnál a következőkre kell ügyelnünk: A hígítás mindig ugyan-
az legyen, mert ez befolyásolja az eredményt; kevés eltérés azonban nem
határoz. A Chamäleonnak becsepegtetése lassan történjék és folytonos, erős
kavarás mellett. A kavarásnak a gyorsasága szintén befolyásolja az ered-
ményt; különösen a kísérlet vége felé kell ezt szem előtt tartani, mert ha
már a színváltozás beállt, akkor még több Chamäleon beadása által sem
változik a folyadék színe.

A kísérletet tehát úgy végezzük, hogy veszünk 50 vagy 100 cc. In-
digó-óldatot, hígítjuk $\frac{3}{4}$ —1 liter vízzel és folytonos keverés mellett Cha-
mäleont csepegtetünk be. A kék szín ekkor világoskékbe, aztán zöldbe,
végre aransyárgába megy át. Tiszta Indigónál az átmenet igen szép, ke-
vésbé tisztánál többé-kevésbé nehezebben lehet észrevenni.

A Chamäleon titerjét meghatározhatjuk akként, hogy sublimált Indi-
góból készítünk óldatot és erre állítjuk be. Ez azonban nem szükséges,
mert Mohr meghatározta a viszonyt a Vas és Indigó között és szerinte
1 gr. Fe megfelel 1.349 gr. Indigónak. Elegendő tehát a Chamäleonnak
titerjét Vasra vagy Oxalsavra meghatározni és Indigóra átszámítani. Kísér-
leteimnél, a melyeket alantabb közlök, meghatároztam a Chamäleon titerjét
Oxalsavra meg tiszta Indigóra is.

Aznak a megbirálására, valjon a Chamäleonnal kaphatunk-e ugyan-
azon körülmények között egyező eredményeket, két rendbeli kísérletet vé-
geztem. A kísérleteket úgy hajtottam végre, hogy ugyanazon Indigóból
két ízben különböző mennyiséget óldottam teljesen egyenlő módon és mind-
egyiket megtráltam ugyanazon Chamäleonnal. Az eredmény itt következik:

1. Lemértem 1.011 gr. Indigót, ezt a fennt leirt módon óldottam 1
literre és Chamäleonnal tráltam; egyúttal azt is próbáltam, hogy csekély
eltérés a hígításban befolyásolja-e az eredményt.

Találtam, hogy:

50 cc. Indigó-óldatra,	hígítva	750 cc. vízzel,	kellett	6.4 cc. Chamäleon.
50 "	"	"	"	6.5 "
50 "	"	"	1000 "	6.4 "
100 "	"	"	"	12.8 "
100 "	"	"	"	12.8 "

Tehát 100 cc. Indigó-óldatra kellett 12 cc. Chamäleon-óldat. A Cha-
mäleon titer meghatározásánál ez esetben csak a Mohr-féle számot vet-
tem alapúl és minthogy 10 cc. $\frac{1}{10}$ normál Oxalsavra kellett 22.8 cc. Cha-
mäleon és 1 gr. Fe = 1.348 gr. Indigó, tehát 1 cc. Chamäleon =
0.0033106 gr. Indigó, a mely adatokból aztán kapjuk, hogy az Indigó-
ban 41.90% Indigókék volt.

2. Ugyanazon Indigóból lemertem 1.2098 gr.-ot, az óldást épen úgy
végeztem, mint előbb és ugyanazon Chamäleonnal tráltam. A kísérleti
adatok a következők:

50	cc.	Indigó-óldatra,	hígítva	750	cc.	vízzel,	kellett	7.7	cc.	Chamäleon.
50	"	"	"	"	"	"	"	7.5	"	"
50	"	"	"	1000	"	"	"	7.5	"	"
100	"	"	"	"	"	"	"	15.1	"	"
100	"	"	"	"	"	"	"	15	"	"

Tehát 100 cc. Indigó-óldatra 15. cc. Chamäleon kellett; minthogy a titer ugyanaz volt, tehát ez esetben az Indigót 41.05%-esnek találtam. A Chamäleon tehát hasonló eljárás mellett eléggé egyező eredményt adott.

A Chamäleonon kívül használnak még Indigótitrálásra Chlórfejlesztő anyagokat. Azon hátránynyal bírnak, hogy a reakció csak melegítésnél megy végbe és ekkor természetesen a jelenlevő más anyagoknak (Indigóbarna, Indigóvörös stb.) nagyobb mennyisége oxydálódik, mint hogy ha hidegben titrálunk.

Bolley¹⁾ az Indigómeghatározásra Chlórsavaskali és Sósav keverékét ajánlotta. Az Indigót Kénsavban oldjuk, conc. Sósavat adunk hozzá, fölforraljuk és forralás közben adjuk hozzá a Chlórsavaskali-óldatot. A fejlődő Cl a vizet megbontja, O fejlődik, a mely az Indigót Isatinná oxydálja. A reakció végét az mutatja, hogy az óldat kisárgul, kevésbé tiszta Indigó azonban nem lesz sárga, hanem vörös. Hígítani nem szabad az Indigó-óldatot, mert a híg Sósav nem hat a Chlórsavaskalira. Titerjét legjobb tiszta Indigó-óldatra meghatározni.

Penny²⁾ savanyú Chromsavaskalit és Sósavat használ Indigótitrálásra. A titrálás hasonló módon történik, mint az előbbi eljárásnál; szintén Cl fejlődik, a mely indirekte oxydálja az Indigót.

Frisch³⁾ szerint, ha 4.24 gr. KClO₃-ot oldunk 1 literre, akkor ez megfelel 10 gr. Indigókéknek; ez az óldat azonban túlságosan tömény, azért én azt mintegy háromszorosan hígítottam. A K₂Cr₂O₇-ből pedig 3.75 gr. megfelel 5 gr. Indigókéknek.

Az oxydation alapuló Indigómeghatározások összehasonlítása céljából megvizsgáltam egy magyar és egy Madrass-Indigót.

A) Madrass-Indigó. a) Titrálás Chamäleonnal. Mindenekelőtt meghatároztam a Chamäleon titerjét, még pedig kétféle módon. Először készítettem Indigó-óldatot sublimált Indigóból és ezt a Chamäleonnal titráltam; másodszer megkerestem az Indigó titerjét Oxalsavra és a Mohr-féle számot vévén alapul, kiszámítottam, hogy 1 cc. Chamäleonnak mennyi Indigó felel meg. A tiszta Indigóból lemértem 1.1118 gr.-ot, ezt az ismert módon oldottam és 1 literre hígítottam, azután Chamäleonnal titráltam. 50 cc. Indigó-óldatra kellett 16.6 cc. Chamäleon, tehát:

$$\begin{array}{c} \text{Indigó} \quad \text{Ch.} \\ 0.05559 : 16.6 = x : 1 \quad x = 0.003348 \text{ azaz} \\ 1 \text{ cc. Chamäleonnak megfelel } 0.003348 \text{ gr. Indigó.} \end{array}$$

¹⁾ Dingler. Polyt. Journ. CXIX. p. 124.

²⁾ U. o. CXXVIII. 208 l.

³⁾ Fresenius. Zeitschrift f. analyt. Chemie III. 502 l.

Ugyanezen Chamäleonból 22.5 cc. kellett 10 cc. $\frac{1}{10}$ normál Oxalsavra, tehát

$$\begin{array}{l} \text{Ch} \quad \text{Fe} \\ 22.5 : 0.056 = x : 1 \quad x = 401.8 \text{ és} \\ \text{I} \quad \text{Ch} \\ 1.348 : 401.8 = x : 1 \quad x = 0.003362, \text{ vagyis} \end{array}$$

1 cc. Chamäleonnak ezen számítás szerint 0.003362 gr. Indigó felel meg, az eltérés tehát a két titer között igen kicsi. A számítás alapjául az első adatot fogom venni, mert az a közvetlen meghatározás eredménye.

Meg lévén a Chamäleon titerje, ezzel titráltam a Madrass-Indigót, a melynek literjében 1 gr. Indigó volt fölöldva. A titrálásnál

50 cc. Indigó-óldatra, hígítva 750 cc. vízzel, kellett 7.2 cc. Chamäleon.

50 " " " " " " " " 7.1 " "

50 " " " " " " " " 7.1 " "

50 cc. óldatban tehát van: $0.003348 \times 7.1 = 0.0237798$ gr. Indigó, vagyis 1 literben 0.4754 gr.; minthogy pedig 1 literben 1 gr. Indigó volt óldva, ez tehát 47.54%.

b) Meghatározás Chlorsavaskali és Sósavval. A titerállításhoz óldottam 4.24 gr. KClO_3 -ot 1 literre, de minthogy ez nagyon concentrált, azért háromszoros térfogatra hígítottam. Az Indigó-óldatok ugyanazok voltak, mint az előbbi kísérletnél.

50 cc. normál Indigó-óldat, 15 cc. conc. HCl-al, kellett 13.3 cc. KClO_3 óldat.

50 " " " 15 " " " " 13.1 " " "

50 " " " 15 " " " " 13.1 " " "

tehát 1 cc. $\text{KClO}_3 = 0.00424$ gr. Indigó.

Ezen Chlorsavaskalióldattal titráltam most a Madrass-Indigót.

50 cc. Indigó-óldatra 15 cc conc. HCl-al, kellett 5.9 cc KClO_3 óldat,

100 " " 30 " " " " 11.7 " " "

100 " " 50 " " " " 11.7 " " "

100 cc. óldatban tehát van $11.7 \times 0.00424 = 0.049608$ gr. Indigó, az megfelel 49.61%-nak.

c) Végre ugyanezen Indigót megtitráltam Chromsavaskali- és Sósavval. A titerállításnál 50 cc. normal Indigó-óldatra 15 cc. conc. HCl-al, kellett 10.7 cc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ óldat, tehát 1 cc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.00519$ gr. Indigó.

A Madrass-Indigóból kellett:

50 cc. óldatra 15 cc. conc. HCl-al 4.6 cc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ óldat

50 " " " " " " 4.7 " " "

a mi Indigóra átszámítva 48.78%-nak felel meg. Ezen meghatározás a legkevésbé jó, a mennyiben a keletkező zöld Chromoxyd mellett nehezen lehet az átmenetet a kékből a vörösbe észrevenni.

B) Magyar Indigó. a) Meghatározás Chamäleonnal. — Óldottam 0.7440 gr. sublimált Indigót $\frac{1}{2}$ literre. Erre beállítottam a Chamäleont, találtam, hogy 1 cc. = 0.00310 gr. Indigó. A titrálásnál ugyanis fölhazsántam:

50 cc. Indigó-óldatra, hígítva 750 cc vízzel, 23.8 cc. Chamäleont,
 50 " " " " " " 23.7 " "
 50 " " " " " " 23.7 " "
 minthogy pedig $\frac{1}{2}$ literben 0.7440 gr. Indigó volt föloldva, tehát 1 cc.
 Ch = 0.00310 gr. Indigó.

A magyar Indigóból 0.4292 gr.-ot óldottam $\frac{1}{2}$ literre. Ebből 50 cc.-re
 fölhasználtam 8 cc. Chamäleont, a mi egyenlő $8.8 \times 0.0031 = 0.02728$ gr.
 Indigóval, vagyis 63.55%-al.

Ugyanezen Indigót meghatároztam b) Chromsavaskali- és Sósavval. A titrálást a már leírt módon végrehajtván, találtam, hogy 1 cc.
 $K_2Cr_2O_7 = 0.005314$ gr. Indigó; minthogy a magyar Indigó 100 cc.-jére
 10.5 cc. $K_2Cr_2O_7$ kellett, tehát 65%-osnak találtatott.

c) Ugyanazon magyar Indigóban $KClO_3$ és HCl-al 65.84%-tet találtam.

Összeállítván tehát a nyert eredményeket, találtam:

	Chamäleonnal . . .	47.54%	Indigókéket,
Madrassi Indigóban:	$KClO_3$ -mal	49.61 "	"
	$K_2Cr_2O_7$ -mal	48.78 "	"
	Chamäleonnal . . .	63.55%	Indigókéket,
Magyar Indigóban:	$KClO_3$ -mal	65.00 "	"
	$K_2Cr_2O_7$ -mal	65.84 "	" ¹⁾

A mint látható, az eredmények korántsem egyeznek, a mi csak bizonyítéka lehet annak, hogy egyik meghatározási mód sem ad absolute pontos eredményt.

III. A mi az Indigó értékének próbafestés útján való meghatározását illeti, úgy erről elég annyit megjegyezni, hogy az Indigóval próbafestést végeztek és a színnuanceból ítélték meg annak jóságát. Ma már sehol sem használják.

IV. Az Indigónak colorimetrikus meghatározása a gyakorlatban mind inkább tért hódít. Kétségtelen, hogy vele pontos eredményt elérni nem lehet, de a gyakorlatban nem is ez a cél. — A gyakorlati ember csak azt akarja tudni, hogy mennyivel rosszabb ez vagy amaz Indigó egy másiknál. És erre a colorimetrikus próba eléggé kielégítő feleletet ad. Az eljárás abban áll, hogy két egyenlő töménységű Indigó-óldatot hasonlítanak össze. Az egyik Indigó óldata sötétebb színű lesz és ebbe most addig csepegtetnek vizet, míg olyan világos lesz a színe, mint a másiké. A fölhasznált vízmennyiségből következtetést vonhatunk arra, hogy az egyik Indigó hány-szor tartalmaz több Indigotint, mint a másik. Használják e célra a Salleron-féle colorimetert.

¹⁾ A magyar Indigóról (a mely t. i. Isatisból nyeretik) megjegyzem e helyen, hogy a többi Indigófajoktól annyiban eltérő tulajdonsággal bír, hogy légüres térben sublimálva, a sublimatum egy vörös anyagot is tartalmaz. Dr. Wartha műegyetemi tanár úr szíves volt velem közölni, hogy idevágó kísérletei alapján valószínű, hogy ezen vörös anyag, a melynek Sulfo-vegyülete ibolyaszínű, identicus az Indigórubianal.

Végre fölemlítem még, miként lehet rövid úton meggyőződni arról, valjon valamely szövet Indigóval vagy berlini kékkel van-e festve. E célból a szövetnek egy kis darabját Natronlúggal főzzük. Ha nem változik meg, akkor Indigóval van festve, ha pedig elszíntelenedik a szövet és a lúgos extrakt HCl-val kék csapadékot ad, akkor a festék berlini kék volt.

B) IRODALMI SZEMLE.

I. Elméleti, physikai és anorganicus vegytan.

34. Az oldószeres megfagyásának általános törvénye.

F. M. Raoult. Comptes rendus. XCV (1882) p. 1030. XCVI (1883) p. 560. 1653. XCVII (1883) p. 941.

Hogy a víz alacsonyabb hőfoknál fagy meg, ha valamely sót oldva tartalmaz, mint tiszta állapotban, már a múlt században ismert dolog volt, sőt 1788-ban az angol Blagden kimutatta, hogy a fagyponthőfokának leszállása igen sok esetben a feloldott anyag mennyiségével arányos.

Azóta több buvár, mint Despretz, Léon Dufour, Rudorff s nem rég de Coppet, a telített sóoldatok megfagyására és legnagyobb sűrűségük hőmérsékére vonatkozó tanulmányaikban, Blagden törvényét megerősíték. Rudorff a Blagden-féle törvény bizonyos anomaliáit is megmagyarázta azon fölvetéssel, hogy a vízben feloldott só közül, némelyik anhydrid, más ismét hydrát alakjában van jelen. Ha ez utóbbiak hydrátvizét a só integráló részének tekintjük, akkor a megfagyás hőfokának általa előidézett leszállítását, tényleg igen közel arányosnak találjuk a feloldott só mennyiségével.

Ugyanezen következtetésre jött de Coppet is; csak hogy szerinte bizonyos esetekben az anomalia megmagyarázására szükséges még azt is fölvenni, hogy a hydrátos só a vizes oldatban részleg disszociált állapotban van, azaz, hogy részben mint anhydrid, részben pedig mint hydrát foglaltatik a vízben. Blagden törvénye alól tényleg csakis az ilyen sók képeznek kivételt, ellenben a vízment sókra és az állandó hydrátos sókra nézve szigorúan érvényes. E törvény következképpen módot nyújt a bomlékony hydrátok disszociációjának tanulmányozására.

Ha e törvényből kiindulva meghatározzuk a fagyponthőfokának leszállását oly vizes oldatokban melyekben az illető sók tömegsúlyaik arányában tartalmazzatnak, azt találjuk, — miképpen erre de Coppet tett figyelmessé — hogy az analog-összetételű sók az oldat megfagyását egyenlő mérvben késleltetik. Így a Kalium és Ammonium chlor-, brom- és jodidjai, tömegsúlyaik arányában, egyenlő mennyiségű vízben oldva, oly oldatokat képeznek, melyek ugyanazon hőfoknál fagnak meg, 3.36° — 3.52° fokkal a víz rendes fagypontja alatt. A Kalium és Natrium légenysavas sói által előidézett késleltetés 2.46° — 2.70° -ot tesz ki.

A fagypont leszállásának tüneménye, miként látható, már több buvárlat tárgyát képezte, a nélkül azonban, hogy e buvárlatok, — a mint ez specialis természetüknél fogva másként nem is igen lehetett — általános törvényhez vezettek volna. Egyrésztől csakis a víz szolgált oldószerül, másrésztől csakis az anorganicus sók vizsgáltattak meg befolyásukra nézve; a szerves anyagokat épenséggel egészen mellőzték.

F. M. Raoult, Grenoblei tanár, 1880-ban fölvette e vizsgálatok fonalát, s mindkét irányban igyekvők kitölteni a hézagot. Eljárásáról és eredményeinek egy részéről már lapunk múlt évi folyamában emlékeztünk meg (I. füz. 161.). A francia akadémia kellő figyelemre méltatta Raoult buvárlatait, s Cahours, Berthelot és Debray személyében bizottságot küldött ki bényújtott értekezésének megvizsgálására és jelentéstételre. Az akadémiában 1883. október 15-ikén (Compt. rend. XCVII. p. 825) felolvasott jelentés, — melyhez lényegében csatlakozunk, — igen elismerőleg szól Raoult buvárlatairól s eredményeit nagyfontosságúnak nyilvánította.

Raoult vizen kívül oldószerül még következő folyadékokat használt:

Benzol;	megszilárdulásának hőfoka	+	4.96°
Nitrobenzol;	"	"	5.28°
Aethyléndibromid;	"	"	7.92°
Hangyasav;	"	"	8.52°
Eczetsav;	"	"	16.75°

Ő minden esetben híg oldatokkal dolgozott, úgy, hogy az oldat megfagyasztásánál előálló jegeczek a föloldott sóból alig tartalmaztak nyomokat. Ily módon kizárta az oldat túltelítettségéből esetleg származható hibákat. A hőmérő, melylyel a fagypontot meghatározta, röviddel előbb mindig a megfagyasztott, tiszta oldószerbe lett állítva és erre az illető, megvizsgálendő oldatba; a tiszta oldószer és az oldat fagypontja között nagyobb különbség 2°-nál ugyan nem volt, azonban miután a hőmérséki különbözetet közel $\frac{1}{200}$ -ad foknyira meg lehetett határozni, eléggé megbízható eredmények kelle előállnia.

Midőn a fagypont moleculardepressióját, — azaz, a fagypont leszállítását, melyet az oldószerben foglalt anyag egy moleculársúlynyi mennyisége idéz elő — meg akarjuk határozni, nem dolgozhatunk közvetlenül oly oldatokkal, a melyek az illető anyagból egy moleculársúlynyit tartalmaznak, a mennyiben az ilyen oldatok a legtöbb esetben túltömények lennének, hanem sokkal hígabb oldatokkal, s számítás útján puhatóljuk ki, hogy a fagypont leszállítása, — viszonyítva a föloldott anyag által előidézett leszállításhoz, — mekkora lenne, ha az oldatban az illető anyag egy-egy moleculársúlya tartalmaztatnék. Az eredmények egymással összehasonlíthatása kedvéért, egyes meghatározásokhoz ilyenkor ugyanazon oldatmennyiséget vesszük (p. 100—250 köbc.), s annyit oldunk fel az illető anyagokból, hogy a fagypont depressiója 1—2° C.-ot tegyen ki, mire egy arány fölállításával

először kiszámítjuk, hogy a 100 gr. oldószerben feloldott 1 gr. anyag, mennyivel nyomja le a fagyponthoz. Szorozva ezen értéket az illető anyag molekulárisúlyával, nyerjük a molekulárdepressziót.

Raoult munkájának főbb eredményeit a következőkben foglalhatjuk össze:

1. Minden szilárd, cseppfolyó vagy légnemű test, midőn határozott vegyi-jellemű folyadékban feloldatik, annak fagyponthoz leszállítja.

Ezen tény, melynek okát érdekes lenne fejtegetni, általános érvényűnek tekinthető; némely észlelt eltérés könnyen és egyszerűen magyarázható.

Jelenleg bizonyossággal állíthatjuk ennél fogva azt, hogy egy anyag két próbája között az a tisztább, a melyik a magasabb hőfoknál szilárdul, illetve olvad meg. Ezen szabályt sok vegyész használta már föl vizsgálatainál, de szükséges volt teljes általánosságát kimutatni oly nagyszámú kísérlet által, mint azt most Raoult tévé.

2. A fagyponthoz molekulárdepressziója, melyet a különböző testek egy és ugyanazon folyadékban előidéznek, két érték körül forog: állandóan, mely értékek közül az egyik kétszerese a másiknak. A magasabb érték túlnyomó számban fordul elő és a normál molekulárdepressziót képezi.

Példák. Az Ecetsavban, melyben oldva több mint 60 vegyületet vizsgált meg, valamennyi szerves vegy kivétel nélkül, sőt még a sók is mint a Kalium, Ammonium, Anilin, Chinin, Strychnin, Brucin és Codein ecetsavas sója, továbbá a Kénchlorür, az Arsénchlorür, az Ónchlorür, a Kénhydrogén, a Kénessav 36—40 közt fekvő, leggyakrabban 39-et igen megközelítő molekulárdepressziót idéznek elő. Ellenben néhány az anorganicus vegyek közül, mint a Kénsav és Sósav, a Légenysavascalcium és ezeken kívül még az Ecetsavasmagnésium 19 körül mozgó értéket, tehát félányit eredményeznek.

A Hangyasav mellett a molekulárdepresszió középértéke 28, és csak némely esetben ennek fele 14.

Benzolos oldatban a molekulárdepresszió, néhány Alkohol és sav kivételével, valamennyi szerves vegy és valamennyi nemfém chlorürje mellett 47—51 között fekszik, középértékben 49. A Methyl- és Aethylalkohol, a Hangya, Ecet-, Valérián- és Benzoësav kivételt képeznek; az általuk előidézett m.-depresszió középértékben fele az előbbinek: 25.

A Nitrobenzol és az Aethyléndibromid oldószerül alkalmazásánál szintén két-két értéket nyerünk. Az elsőnél 68 és 34-et, a másodikonál 177 és 58-at. A kisebb értékek ugyanazon vegyületek mellett fordulnak elő, mint a Benzólnál.

Vizes oldatok mellett az eltérések egyes esetekben jelentékenyebbek, mint az előbbi oldószereknél, főképen az ásványi anyagokat illetőleg. A szervetlen savak legtöbbje, az alkáliák, az alkáliák és földesalkáliák sói, vizes oldatban 33—43 közt ingadozó moleculárdepressiót idéznek elő. (A Baryum- és Strontiumchlorid kivételesen csaknem 50-et megközelítőt.) A m-depressió középértéke, a megvizsgált több mint 60 ásványi vegy mellett 37-hez közelít.

Másrészről a Kénsavasmagnésium, a Metaphosphorsav, a Kénhydrogén és valamennyi szerves vegyület által előidézett m-depressió, kivétel nélkül igen szűk, 17—20 között ingadozó határookban mozog, s középértékben 18.5. Itt is tehát az egyik szám fele a másiknak.

Az előrebecsültokban már benn foglaltatik, hogy: 3. A fagyás normál moleculárdepressiója változik az oldószer természetével: a víz mellett 37, a Hangyasavnál 28, az Eczetsavnál 38, a Benzol mellett 49, 70.5 a Nitrobenzol és 117 az Aethyléndibromid mellett.

4. Ha meghatározzuk a moleculárdepressiót, mely a különböző oldószereknek nem egyenlő súlymennyiségében, hanem tömecseinek egyenlő számában, p. 100 tömecseben idéztetik elő, ha tehát az oldószer tömecseinek száma 100-szorta akkora, mint a feloldott testé, azt találjuk, hogy a fagypontra leszállítása független a feloldott test és az oldószer anyagi természetétől.

A fagypontra leszállításának ezen értékeit megkapjuk, ha az egyes oldószerekre vonatkozó normál m-depressió értékét, az illető oldószer moleculársúlyával osztjuk. Az így nyert hányadosok a víz kivételével, egymáshoz igen közelítő értékeket mutatnak:

Víz	37:18 = 2.050	Benzol	49:78 = 0.628
Hangyasav	28:46 = 0.608	Nitrobenzol	70.5:123 = 0.600
Eczetsav	39:60 = 0.650	Aethyléndibromid	117:188 = 0.623

Ha a vizet is az általános szabály alá akarjuk vonni, azon, nem épen valószínűtlen hypothesist kell felállítanunk, hogy a víz physikai tömecsei, — legalább a fagyponthoz közel — 3 chemiai (H_2O) tömecsből állanak. Ha ezt megengedjük, akkor hányadosul itt is oly számot nyerünk, mely a többi öt oldószer hányadosának közepesétől 0.622-től nem messze esik:

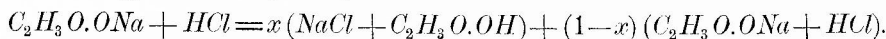
$$37 : 18 \times 3 = 0.685$$

Raoult ennek folytán a következő törvényt állította föl:

Bármely vegyület egy tömecse, feloldva bármily természetű folyadék 100 tömecseben, ezen folyadék fagyponthoz 0.62° C.-hoz igen közelítő értékkel állítja alá.

Ezen törvény egészen általános érvényességű azon föltevés mellett, hogy a physikai tömecsek 2 (azon vegyületek mellett, melyek a normál depressió felét adják) és kivételesen 3 (víz) chemiai tömecsből vannak esetenként összetéve.

Azon nagy szolgálat mellett, melyet Raoult megállapításai (1. e lap I. köt. 16 old.) oly vegyületek tömegsúlyának meghatározásánál nyújthatnak, melyek bomlás nélkül légnemüekké nem alakíthatók, még a chemiai egyensúlytan bizonyos ágában is kiváló szerepre hivatottaknak látszanak. Azon kérdés, melylyel már a múlt század végén Berthollet foglalkozott, — hogy egy és ugyanazon oldatban foglalt aljak telítésénél különböző savakkal, miképen osztoznak meg az aljak a savakon, azon esetben, ha egy oly só sem keletkezhetik, mely oldhatlanságánál fogva kiválna — nagy részében még mindig nyílt kérdés. A thermochemia, nevezetesen Berthelot és Thomsen megállapításai egyes részletekre és bizonyos esetekre már a kívánt felvilágosítást megadták; Guldberg és Waage, Berthollet szellemében folytatott tanulmányai pedig (1. lapunk közelebbiszámait) ez irányban különösen nagy reményre jogosítanak. A mit most Raoult nyújt, összhangzásban van és megerősíti az egészen más elvek szerint és mód-szerekkel eddig ez irányban kivívott eredményeket. Az oldatok fagypont-jának meghatározásával tényleg lehetséges számos esetben eldönteni azt, hogy egy alj miként oszlik meg két sav között, vagy egy sav két alj kö-zött. Tegyük föl például, hogy meg akarjuk tudni, mi történik, ha Sósav Eczetsavasztriumra hat, ha mindkettő aequivalens mennyiségben és sok vízben van oldva. Tisztán chemiai fontolgatások megadják a választ erre annyiban, hogy a Sósav az Eczetsavasztriumot felbontja, de arról nem adnak felvilágosítást, vajon ez teljesen megtörténik-e vagy nem. Ha x -el jelöljük a szabaddá lett Eczetsav mennyiségét, akkor a folyamatot a kö-vetkező egyenletben fejezhetjük ki:



Az ezen egyenletben szereplő vegyületek, vizes oldatuk fagypontját, a következő — egy-egy tömegsúlyra számított — hőfokértékkel szállít-ják le:

Liter	Tömegs	gr.	
2 víz	+ 1 vagyis	58.5	$NaCl$ 1.748° C.-kal
2 „	+ 1	60	$C_2H_3O.OH$ 0.952° „
2 „	+ 1	82	$C_2H_3O.ONa$ 1.580° „
2 „	+ 1	36.5	HCl 1.956° „
2 „	+ 1 tömegs		$C_2H_3O.ONa$ és 1 töm. HCl 2.742° „

Nyilvánvaló, hogy a fagypont leszállításának ezen utolsó értéke, mely a 2 liter vízben kevert állapotban foglalt különböző testek által idéztetik elő, összege azon egyes leszállítási értékeknek, melyet ezen anyagok idéz-nének elő, ha egyedül foglaltatnának ugyanannyi vízben föloldva. Ez ala-pon tehát állni fog:

$$x(1.748 + 0.952) + (1-x)(1.580 + 1.956) = 2.742;$$

a miből az

$$x = 0.95.$$

Tehát a Sósav által az Eczetsavnak $\frac{95}{100}$ -ad része helyeztetik szabadságba; vagy más szavakkal: 1 tömecs Eczetsavasnátrium 2 liter víz jelenlétében 1 tömecs Sósav által csaknem egészen felbontatik.

Ezen módszer, melyet könnyű általánosítani, mindég czélhoz fog vezetni, ha a kérdéses anyagok Blagden törvényét követik. Azonban még oly esetekben is, midőn Blagden törvénye alól kivételt képező testekkel van dolgunk, kiváló eredményt érhetünk el, ha oly oldatokkal dolgozunk, a melyek a mellett hogy kellő fokban hígak, oly összetétellel bírnak, hogy a feloldott tömecsek és az oldószer tömecsei közötti viszony mindeniknél ugyanaz. Ezen föltételek mellett igen nagy a valószínűség, hogy mindenik feloldott test, a különböző oldatokban, melyekben tartalmazzatik, ugyanazon alkotással és így következképpen ugyanazon leszállítási értékkel is szerepel. Az észlelt eredmények azután, az oldószer egy bizonyos, állandó súlyára számítandók át és az előbbihez hasonló egyenletbe helyettesítendők.

Azon eredményekhez, melyeket Raoult ezen módszerrel elért, tartoznak péld. a következők:

a) 1 tömecs Sósav 4 liter vízben teljesen fölbont 1 tömecs Cyankáliumot.

b) 2 tömecs Légenysav 6 liter vízben teljesen fölbont 1 tömecs közönyös Borkósavasnátriumot.

c) 1 tömecs Kénsav 6 lit. vízben szintén egészen elbont 1 töm. köz. Borkósavasnátriumot.

d) $\frac{1}{2}$ tömecs (1 aequivalens) Kénsav részleg bont el $\frac{1}{2}$ tömecs (1 aequivalens) Rézchlörürt 3 liter vízben. A Réz $\frac{4}{5}$ -dét elvonja.

e) $\frac{1}{2}$ töm. (1 aeq.) Nátriumhydrát teljesen fölbont 4 liter víz jelenléte mellett 1 tömecs Chlórarnmoniumot. Hasonlóképen teljesen fölbontja a Sósavastrimethylamin 1 tömecsét.

A legtöbbje ezen eredményeknek megegyezik azon eredményekkel, melyeket már Berthelot több év előtt calorimetrikus vizsgálatai alapján nyert; a többiek is thermochemiai elméletéből előre láthatók. Ezen összevágás, a két teljesen eltérő módszer eredményei között, mindenesetre lényegesen emeli Raoult eljárásának hitelét és becsét.

Említettük, hogy vizes oldatban a savak és aljak vagy 37 vagy 18.5-hez közelítő moleculárdepressziót idéznek elő. Az első értékeket adják a következő savak és aljak:

Só-, Bromhydrogén-, Jódhydrogén-, Silicofluorhydrogén-, Légeny-, Chlór-, Felchlór-, Kén-, Selén-, Selénes-, Orthophosphor- és Metaphosphor-sav; a Baryum-, Strontium-, Calcium-, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Thallium-, Caesium-, Rubidium-, Tetramethylammonium- és Trimethylaethylammoniumhydrát.

A kisebb moleculárdepressiót idézik elő ellenben a:

Kénés-, Kénhidrogén-, Alchlóros-, Jód-, Légenyes-, Phosphoros-, Arsénés-, Arsén-, Bór-, Cyanhidrogén-, Hangya-, Eczet-, Vaj-, Oxál-, Borkő-, és Czitrom-sav. Az aljak közül pedig az:

Ammoniak-, Méthylamin-, Triméthylamin-, Aethylamin-, Propylamin-, Anilin és a Nicotin.

Mind a savak, mind az aljak tehát két-két csoportra oszlanak.

5. A magosabb depressiót előidéző savcsoport valamennyi tagja — Raoult-nak fönt ismertetett módszerével nyert meghatározásai alapján — csaknem teljesen kiűzi a második csoport tagjait az alkáliákkal képezett sókból.

Hasonlóképen:

6. Az aljak első, a magosabb depressiót előidéző csoportjának minden egyes tagja, kiűzi sóiból a második csoport tagjait.

Ezen eredmények szintén teljes öszhangzásban vannak a Berthelot, Thomsen és mások által thermochemiai úton megállapított tényekkel.

F. R.

35. A cseppfolyó Oxygén sűrűsége és kritikus hőmérséke. A Nitrogén megszilárdítása és a Hydrogén cseppfolyósítása.

J. Wroblewsky. Comptes rend. XCVII. p. 166. 309. 1553. és XCVIII. (1884) p. 149.; és Annalen d. Physik u. Chemie N. F. XX. 5. p. 860.

Lapunk múlt évi folyamában (7—8 szám, 170 lap) megemlékeztünk azon érdekes kísérletekről, melyeket Wroblewsky és Olszewsky a Cailletet által alacsony hőmérsék előidézésére ajánlt Aethylén felhasználásával végezvittek, s melyeknek folyamányában az Oxygént —135.8° C.-nál 22.5 légnyomás alatt cseppfolyósíták; hasonlóképen a Nitrogént s a Szén-oxidot; a Szénkéneg- és Alkoholnak pedig szilárd halmazállapotot kölcsönöztek. — Wroblewsky-nek most néhány hét előtt a Hydrogén cseppfolyósítása is sikerült; a párisi akadémia 1884. január 21-ikén tartott ülésében olvasztatott föl erre vonatkozó sürgönye:

„Hydrogène refroidi par oxygène bouillant s' est liquéfié par détente.“

Ha a folyóvá tett Oxygénre gyakorolt nyomás rögtön megszüntetetik, rohamos forrásba jő s akkora melegelvonást idéz elő, hogy környezetének hőmérséke —186° C-ra száll alá. Ez a legalacsonyabb hőmérsék. mely mesterséges úton maig előidézett. Gyors elpárolgása közben az Oxygén nem alakul át részleg oly, leginkább a hóhoz hasonlító terménynyé, mint a Szén-sav, hanem kevés jegeczes állományt képez, (melyről azonban még nem is bizonyos, valjon csupán Oxygénből áll-e, mivel a kísérletekhez használt Oxygén Mangánsuperoxyddal kevert Chlórsavaskaliból jön előállítva). A hőmérséket Wroblewsky thermo-elektrikus úton határozta meg, mely eljárás a mel-

lett, hogy fölötté érzékeny, egyszersmind a hőmérsék rögtönös változásait is megfigyelni és meghatározni engedi. — Készülékének jelzéseit $+100$ és -130°C. között Hydrogénhőmérővel hasonlította egybe s ezen egybevetések alapján extrapolatiót alkalmazhatott a -130°C. alatt fekvő hőfokok jelzésére vonatkozóan.

A megsűrített és forrásba hozott Oxigénnel lehűtött Nitrogén a nyomás csekélymértvű leszállításánál megszilárdul és jelentékeny terjedelmű, hőszerű kristályokban hull alá.

Az Oxigén kritikus hőmérséke Wroblewsky kísérletei szerint -113°C. körül fekszik, kritikus nyomása pedig 50 légkönyomásnál.

Wroblewsky a cseppfolyó Oxigén sűrűségét is megbízható eredménnyel határozta meg. Dumas már 1878-ban R. Pictet-hez intézett levelében (R. Pictet. Ann. de Chimie et de phys. (5) 13 p. 197.) azon nézetének adott kifejezést, hogy a szilárd Oxigén sűrűségének 1-nek kell lennie s cseppfolyó-halmazállapotbani sűrűsége nem sokat különbözhetik ettől. R. Pictet az Oxigén sűrűségére vonatkozóan 0.9883 és 0.9787 értékeket vezetett le kísérleteiből, azonban nemsokára reá Offert (Ann. de Chimie et de Phys. (5) 19. p. 271 (1880)) hibát talált Pictet számításaiban és a közlött értékek helyett 0.84-et tulajdonított az Oxigén sűrűségének. De Pictet kísérleteinek berendezése és természete mellett, az Offert által javított szám sem volt teljesen megbízható.

1881-ben Cailletet és Hautefeuille (Compt. rend. XCII. p. 1086) más úton kísérlék meg a cseppfolyó-Oxigén sűrűségét meghatározni. Ők 1 térfogat Oxigént 7 térf. Szénsavval elegyítve s az elegyet — hogy a cseppfolyó-Szénsav kiválását megakadályozzák — $+31^{\circ}\text{C.}$ -nál magasabb hőmérsékre hevítvén, igen nagy nyomásnak vetették alá. Midőn azután a hőmérséket egészen egyenletes módon leszállították, az elegy mint egy egyszerű gáz, folyó lett. Miután az ezen cseppfolyósulásnál bekövetkező összehúzóds csak felette csekély lehetett, — miként az más gázokkal eszközölt kísérletekből kitűnt, — lehetséges volt a nyert folyadék sűrűségéből a Szénsav sűrűségének ismeretében, az Oxigén sűrűségét közelítőleg meghatározni. Kísérleteik eredményét a következő összeállítás tartalmazza:

	0° C.-nál			—23° C.-nál.		
Nyomás (légkönyomásokban). . . .	200	275	300	200	275	300
A cseppfolyó Oxigén sűrűsége az elegyben	0.58	0.65	0.70	0.84	0.88	0.89

Egy más kísérletben, melyhez Nitrogénoxydullal kevert Oxigént vettek, 300 légnyomás alatt az Oxigén sűrűségét 0°C. -nál 0.65-nek, -23°C. -nál pedig 0.94-nek találták.

Wroblewsky az Oxigén sűrűségének meghatározására következőleg járt el: Ő ismert mennyiségű (O_1) Oxigént sűrített meg -130°C. -nál a Cailletet-féle készülék kétszer derékszög alatt meghajtott

a

osztályozott és kaliberezett capillárcsővében s a higanyt a sűrítő csőben egészen a capillárcső második hajtásáig (a) felszorítván, leolvasta az Oxygén által képezett folyadékoszlop magasságát a capillárcsőben s így nyerte a megsűrűdött Oxygén térfogatát (v_1). Ha a folyadékoszlop fölötti gázalakú Oxygén mennyisége (q_1) az összes alkalmazásba vett Oxygénhez képest el-tűnő csekély lenne, akkor a cseppfolyó-Oxygén sűrűsége adva lenne a kö-vetkező egyenlet megoldásával:

$$O_1 = v_1 d_1$$

melyben d_1 az Oxygén sűrűségét jelenti. Azonban a gázalakban visszama-radó Oxygén mennyisége (q_1) nem hanyagolható el s másrésről számítás útján sem puhatolható ki, hogy az összes Oxygénből (O_1) levonásba hozat-hatnék. A q_1 által okozott hibának eliminálása végett Wroblewsky azon ötletre jött, hogy más gázt, melynek sűrűsége cseppfolyóalakban ismert, hasonlítson össze analog-körülmények között az Oxygénnel. E célra a Szén-savat választá, melynek sűrűsége 0° -nál és a cseppfolyósításához szükségelt nyomásnál, Andréeff-nek Bunsen laboratoriumában végrehajtott megál-lapításai szerint 0.9471 (Andréeff. Liebig's Annalen 110. p. 1.), a víz sűrűsége $+4^\circ$ C.-nál egységnek vétetvén. Az Oxygén után tehát a Szénsavat sűríté meg ugyanazon csőben 0° -nál, és ekképen az alábbi két egyenletet állít-hatá föl:

$$O_1 = v_1 d_1 + q_1 \dots \dots \dots 1)$$

és

$$O_2 = v_2 d_2 + q_2 \dots \dots \dots 2)$$

mely utóbbi egyenletben az egyes betűk, az első egyenlet megfelelő betűi-vel correspondeáló értékeket jelentik, tehát O_2 az alkalmazott Szénsav ösz-szes súlya, v_2 a megsűrített Szénsav térfogata, q_2 a gázalakban fölmaradt Szénsav súlya, d_2 a cseppfolyó Szénsav sűrűsége. Az 1-ső egyenletnek a 2-ik által való elosztásával s d_1 felé megoldásával:

$$d_1 = d_2 \frac{v_2 O_1}{v_1 O_2} + \frac{q_2 O_1 - q_1 O_2}{v_1 O_2} \dots \dots \dots 3)$$

Miután pedig az Oxygénnek -130° C.-nál történt megsűrítésére szük-ségelt nyomás, a Szénsav 0° -nál megsűrítéséhez igényelt nyomástól nem sokat különbözik, föl lehet ismerni, hogy az egyenlet jobb oldalának má-sodik tagja

$$\frac{q_2 O_1 - q_1 O_2}{v_1 O_2}$$

csak keveset térhet el a 0-tól s e szerint elhanyagolható.

A vázolt eljárás tehát lehetővé teszi, a

$$d_1 = d_2 \frac{v_2 O_1}{v_1 O_2}$$

egyenlet alapján, az Oxygén sűrűségének igen megközelítő kiszámítását, föl-
telve, hogy a használt gázmennyiségek és a capillárcső dimenziója kellően
meg lesznek választva.

Wroblewsky methodusának megvizsgálására különben előzetesen
a Nitrogénoxydul sűrűségét határozta meg, azt Szénsavval hasonlítván ösz-
sze. A Nitrogénoxydul sűrűségét Andréeff (l. az idézett helyen) 0.9370-nak
találta; Wroblewsky saját eljárásával pedig 0.9434-nek.

Az ezután végrehajtott kísérletek szerint pedig: A cseppfolyó-
Oxygén sűrűsége -130°C. -nál és a megsűrítéshez szükségelt
nyomásnál 0.899.

Ezen érték bizonyára igen megközelíti a valóságot, ha mindjárt az eljárás
elvében rejlett is egy hiba, melyre a múlt hóban Menges rámutatott.
(Menges. „Sur la densité de l'Oxygène liquide. Compt. rend. XCVIII. p. 103.) Ez a
Wroblewsky által supponált azon föltevés, hogy a két kísérletben a ca-
pillárcsőben gázalakban visszamaradt mennyiségek, a gázok összes mennyi-
ségével arányosak, a mi nem igen valószínű, és pedig a két gáz megsűrít-
tésénél alkalmazott hőmérsék igen nagy (130°C. -ot tevő) különbsége miatt.
Mindamellet a befolyás, a melyet ez a végeredményre gyakorol, nem lehet
igen tetemes.

Menges különben rámutatott az útra, melyen az Oxygén sűrűségé-
nek exakt értékét lehetne nyerni. A Cailletet-készülék lefelé hajtott ca-
pillarsövének alsó része merüljön egy hideg folyadékba, a föltte lévő rész
pedig közönséges hőmérsékkel bíró folyadékkal vétessék körül. Jelölje v a
megsűrűdött Oxygén térfogatát, V pedig a visszamaradt gázét; ha továbbá
 d -vel jelöljük a cseppfolyó-Oxygén sűrűségét és O -val az összes O . súlyát,
leend:

$$O = vd + Vx \dots\dots\dots 1)$$

Ugyanazon csővel erre egy második kísérletet teszünk, azonban rész-
ben kihúzzuk a hideg folyadékból, megsűrítjük újból az O -t s azután a nyo-
mást kevésé lejjebb szállítva, megkevesbítjük az O . cseppfolyosult mennyi-
ségét mindaddig, míg a gázalakban jelenlevő O . azon térfogata, melyet a
hideg folyadék vesz körül, ugyanakkora legyen, mint előbb volt. — Ha az
összes gázalakú Oxygén térfogatát most $V + V_1$ -el jelöljük és v_1 -el a
a cseppfolyó O . térfogatát, állni fog:

$$O = v_1 d + Vx + V_1 d_1 \dots\dots 2)$$

d_1 alatt értvén a Higanynyal szomszédos gáz sűrűségét. Ezen sűrűség pedig
ismert, miután tudva van a nyomás és a hőmérsék, mely utóbbi egyenlő

a csövet azon részen környező folyadék hőmérsékével. E két egyenletből kifejtve a d-t,

$$d = \frac{V_1 d_1}{v - v_1}$$

F. R.

36. Az üveg oldhatóságáról különböző reagentiákban.

Richard Cowper. Journal of the Chemical society 41. 254. Zeitsch. f. analyt. Chemie XXIII. 50.

Richard Cowper Vizet, Kénhydrogénvizet, Ammoniakot és Kénammoniumot üvegesövekben (cseh) beforrasztva, 6 napig 100°-nyi hőnél hevített, mire az oldatokat platincsészében szárazra bepárolta, a maradékot izzította és lemérte. 100 cc.-ére az anyagoknak következő maradékokat nyert:

Kémszer	mgr. maradék.	
	A	B
Víz	8.	10.0
Kénhydrogén	12.5	8.7
Kénammonium hig. 0.982 fs. Ammoniakból	49.6	52.5
conc. 0.88 " "	34.0	47.2
Ammoniak hig. 0.982 fs.	25.8	42.5
conc. 0.88 " "	7.5	7.7
Kénhydrogén-Kénammonium 0.982 NH ₃ -ból	—	51.2

Ezen adatokból kitűnik, hogy a Kénammonium többet old fel az üvegből, mint az Ammoniak és mindkettő hig. állapotban ismét többet, mint conc. állapotban.

A kísérletek egy harmadik sorozata arra szolgált, hogy kimutassa, mily hígításnál éri el a behatás a maximumot. — A tapasztalat mutatta, hogy 0.88 fs. Ammoniak 1 térfogata 5 térf. vízzel keverve, hat legerősebben. Az oldat bepárlásánál visszamaradó tömeg vegyi összetétele a következő volt:

Kovasav	68
Mészoxyd	9
Aluminiumoxyd	4
Chlóralkaliák	19
	<hr/> 100

Koch F.

37. Az elemek atomsúlyának új kiszámítása az eredeti adatokból.

Meyer Lothar és Seubert Károly. Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883.

A Lothar Meyer és Seubert által az eredeti adatokból újból kiszámított, kritikailag összehasonlított és megvizsgált atomsúlyok között, a következő táblázatban dült számokkal nyomott értékek, a valóságtól legfőlebb 0.01—0.5 H.-nel térhetnek el; azaz, az ezen atomsúlyok melletti hiba a Hydrogén atomsúlyának legfőlebb 0.01—0.5-ed részét képezheti. A többiek mellett az eltérés nagyobb, egyeseknél jelentékenyen nagyobb lehet. Ép azért felette kívánatos lenne a chemia ezen fundamentalis értékeit, s ha egyelőre a ritkább elemek mellőzésével is, legalább a gyakorlatilag fontos elemekre nézve exakt módon meghatározni.

Az atomsúly melletti hiba, a H. atomsúlyának nem több mint 0.01—0.02-ad részét képezheti a következő elemeknél:

Na, K, Ag, C, N, O, S, Cl, Br, J.

0.1-ed H-ig menő pontossággal meg vannak határozva:

Li, Rb, Ca, B, Pb, P, V, F, Fe, Pt.

0.5-ed H-ig megbízhatók:

Cs, Cu, Be, Sr, Ba, Cd, Hg, Al, Sc, Ga, In, As, Se, Mo, W, Jr, Pt.

Egy féltől egy egész H-ig eltérhetnek:

Au, Mg, Zn, Si, Te, Cr, Mn, Co, Ni, Ru, Rh, Pd.

Több egységgel (részben csaknem húszig) hibásak lehetnek (eltekinthető egészen néhány még kétséges földes fémtől) a következő elemek atomsúlyai:

Ce, La, Di, Y, Yb, E, Tl, Ti, Zr, Th, Sn, Sb, Nb, Ta, Bi, U, Os.

		O=1	H=1			O=1	H=1
Aluminium	<i>Al</i>	1.694	27.04	Nitrogén	<i>N</i>	0.8779	14.01
Antimon	<i>Sb</i>	7.494	119.60	Norvegium	<i>Ng</i>	?	?
Arany	<i>Au</i>	12.29	196.2	Ólom	<i>Pb</i>	12.932	206.39
Arsén	<i>As</i>	4.693	74.9	Ón (Stannum)	<i>Sn</i>	7.353	117.35
Barium	<i>Ba</i>	8.575	136.86	Osmium	<i>Os</i>	12.2	195
Beryllium	<i>Be</i>	0.569	9.08	Oxygén	<i>O</i>	1.00	15.96
Bor	<i>B</i>	0.683	10.9	Palladium	<i>Pd</i>	6.66	106.2
Brom	<i>Br</i>	4.997	79.76	Phosphor	<i>P</i>	1.940	30.96
Cäsium	<i>Cs</i>	8.315	132.7	Platin	<i>Pt</i>	12.177	194.3
Calcium	<i>Ca</i>	2.501	39.91	Réz	<i>Cu</i>	3.959	63.18
Cer	<i>Ce</i>	8.847	141.2	Rhodium	<i>Rh</i>	6.52	104.1
Chlor	<i>Cl</i>	2.2159	35.37	Rubidium	<i>Rb</i>	5.84	85.2
Chrom	<i>Cr</i>	3.284	52.45	Ruthenium	<i>Ru</i>	6.49	103.5
Decipium	<i>Dp</i>	?	?	Samarium (Y β ?)	<i>Sa</i>	?	?
Didym	<i>Di</i>	9.09	145.0	Scandium	<i>Sc</i>	2.755	43.97
Erbium	<i>E</i>	10.4	166.—	Selen	<i>Se</i>	4.942	78.87
Ezüst	<i>Ag</i>	6.7456	107.66	Silicium	<i>Si</i>	1.754	28.0
Fluor	<i>F</i>	1.194	19.06	Strontium	<i>Sr</i>	5.47	87.3
Gallium	<i>Ga</i>	4.38	69.9	Szén	<i>C</i>	0.7502	11.97
Hydrogén	<i>H</i>	0.06265	1.00	Tantal	<i>Ta</i>	11.42	182
Higany	<i>Hg</i>	12.52	199.8	Tellur	<i>Te</i>	8.00	127.7
Indium	<i>In</i>	7.108	113.4	Terbium	<i>Tb</i>	?	?
Iridium	<i>Ir</i>	12.06	192.5	Thallium	<i>Tl</i>	12.76	203.7
Jód	<i>J</i>	7.9284	126.54	Thorium	<i>Th</i>	14.534	231.96
Kadmium	<i>Cd</i>	7.00	111.7	Thulium	<i>Tu</i>	?	?
Kalium	<i>K</i>	2.446	39.03	Titan	<i>Ti</i>	3.15	50.25
Kén	<i>S</i>	2.0037	31.98	Uran	<i>U</i>	15.03	239.8
Kobalt	<i>Co</i>	3.67	58.6	Vanadium	<i>V</i>	3.20	51.1
Lanthan	<i>La</i>	8.680	138.5	Vas	<i>Fe</i>	3.501	55.88
Lithium	<i>Li</i>	0.439	7.01	Wismuth	<i>Bi</i>	13.0	207.5
Magnesium	<i>Mg</i>	1.500	23.94	Wolfram (Tungsten)	<i>W</i>	11.50	183.6
Mangan	<i>Mn</i>	3.43	54.8	Yα	?	?	?
Molybdän	<i>Mo</i>	6.01	95.9	Yβ	?	?	?
Mosandrium	<i>Ms</i>	?	?	Ytterbium	<i>Yb</i>	10.81	172.6
Natrium	<i>Na</i>	1.4408	22.995	Yttrium	<i>Y</i>	5.61	89.6
Nickel	<i>Ni</i>	3.67	58.6	Zirkonium	<i>Zr</i>	5.66	90.4
Niobium (ColumbiumCb) <i>Nb</i>		5.87	93.7	Zinkum	<i>Zn</i>	4.065	64.88

38. A Kénsavasólom oldhatósága aljas Eczetsavasóloomban.

K. Stammer. Chem. Ztg. 6. 63. Zeitschr. f. analyt. Chemie. XXIII. 67.

Ha valamely Kénsavassó nem igen conc. oldatához aljas Eczetsavasóloomoxyd (Ólomeczet) adatik, Kénsavasóloomból álló csapadék keletkezik, mely a kémszer fölőseben teljesen oldódik; de nem oldódik Ólomeczukoróldatban, mert ha az oldathoz Eczetsavat adunk, akkor a csapadék ismét leválk.

A leszűrt és kimosott Kénsavasóloomcsapadék is könnyen oldódik fel Ólomeczetben.

Koch F.

39. A Bromhydrogénsav előállításának egy módja.

W. Grüning. Pharm. Ztschr. f. Russl. Bd. p. 313. Die Chem. Industrie. VI. Jahrg. S. 260.

Tiszta Bromhydrogénsavnak kisebb mennyiségbeni előállítása Grüning szerint történhetik 100 rész porrátört Bromkaliumnak 280 rész 1.304 fajsúlyú Phosphorsavvali hevítése által. A hevítésnél kezdetben víz, azután vizes Bromhydrogénsav s erre tiszta Bromhydrogénsav száll el, melyet destilált vízbe vezetve, kívánt fajsúlyú vizes Bromhydrogénsavat állíthatunk elő. A görebben hátramaradó tömeg Metaphosphorsavaskáliumból áll.

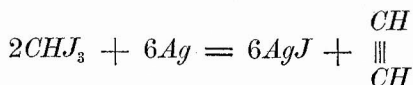
Gáspár J.

II. Szerves vegytan.

20. Az Acetylén képződése Jodoformból.

P. Cazeneuve. Compt. rend, XCVII. p. 1371.

Ha Chloroform gőzalakban izzó réz fölött vezettedik el, Aethylén képződik (Berthelot); ugyanez áll elő ha Nátriumfoncsor hat Chloroformra (Fittig). Cazeneuve a Jodoformból hasonló eljárással állította elő az Acetylént. Ha Jodoform poralakú Ezüsttel lesz rázva, már közönséges hőmérséknél ad Acetylént:



Finom rézporral keverten (előállítva Kénsavasrézóldatából szemcsézett Zinkkel) az Ezüstpor még erélyesebben hat. Higany, Zink, Vas nedves állapotban hasonlóképen elbontják a Jodoformot. Legjobb az Acetylén előállítására ez úton a Rézporral kevert Zinkpor nedves állapotban; mihelyst Jodoformmal összerázzuk, erősen megmelegszik s szabályos fejlődésben adja az Acetylént, mely ilyenkor azonban nem egészen tiszta, hanem egy lég-nemű, Jódot tartalmazó Acetylén-származékot is tartalmaz.

F. R.

21. A Pyridin előjövele Ammoniakban.

H. Ost. Journal f. prakt. Chemie (N.F.) 28. 271. Zeitschr. f. analyt. Chemie XXIII. 59.

A világító gáz gyártásánál nyert Aammoniak gyakran Pyridin-tartalmú, mely szagjáról fölismerhető, ha az Ammoniak majdnem teljesen neutralisáltatik. A Pyridin ugyanis csak akkor egyesül a savval, ha az összes Ammoniak már neutralisáltatott. A Pyridin kimutatására úgy is járhatunk el, hogy a folyadékot lepárolva, a párlatot Sósavba vezetjük és abs. Alkohollal kivonjuk, mire az Alkoholt lepárolva, a maradékot Platinchloriddal kezeljük, a midőn a Platinsalmiak kifejeződése után a Platinpyridinkettőschlorid jellemző narancsvörös jegecekben nyeretik, melyek forró vízben könnyen oldódnak, de a hevítésnél világos sárga Platinchlorürkettőssé képződése mellett elbomlanak.

Koch F.

22. Adatok az Aldehydek és Ketonok ismeretéhez.

E. Nægeli. Berichte d. d. Chem. Gesellsch. 2. Berlin 16. 494. Zeitschr. f. analyt. Chemie XXIII. 74.

E. Nægeli az Aldehydek és Ketonok más élenytartalmú szerves vegyektől való megkülönböztetésére a Hydroxylammal való kezelést ajánlja, melynél az Aldehydek és Ketonok egy-egy atom *N* és *H* fölvétele mellett Acetoxymekké alakúlnak át, míg más élenytartalmú testek nem változnak meg.

A próba kivételére az anyag alkoholos oldatát sósavas Hydroxylamin és Szénsavasnátrium conc. vizes oldatával kezeljük s ehez, ha szükséges, még annyi Alkoholt adunk, míg tiszta oldatot nyerünk, és ezt nem igen hűvös helyen 8 napig állani hagyjuk. Erre az Alkoholt ledestillálva s a maradékot vízzel hígítva, Aetherrel kirázzuk. Ebből válnak ki az elpárlásnál az ujonnan képződött testek, melyek összetételükből és Légenytartalmukból következtetni engedik, hogy Aldehyd, illetve Keton vagy más Oxygénés vegygyel volt e dolgunk.

Koch F.

23. Új reakció Aldehydekre.

F. Penzoldt és Emil Fischer. B. d. d. Chem. Gesellsch. z. Berlin 16. 657. Zeitschr. f. analyt. Ch. XXIII. 74.

Szerzők a Szőlőcukornál észlelték először azt, hogy ennek oldata Diazobenzolsulfosav alkalikus oldatával keverve, bizonyos idő múlva sötét színt nyer. Állásnál a szín lassanként ibolyás árnyalatot vesz föl. A Szőlőcukorhoz hasonlóan viselkedik az Acetaldehyd. Más Aldehydek e reakciót csak kevés Natriumamalgam hozzájárultával adják. A reakció kivitelénél következőképen járhatunk el: Kevés tiszta jeg. Diazobenzolsulfosavat 60 r. vízben és kevés Natronlúgban oldunk és ehez adjuk a ke-

vés hig. Alkalival és egy néhány szemcse Natriumamalgammal kevert kémlelendő anyagot, mire az oldatot állani hagyjuk. Aldehyd jelenlétében 10—20 percz leteltével a tiszta Fuchsinhez hasonló vörösibolyás szín elő fog tűnni. E reakció szerzők szerint igen érzékeny, úgy, hogy pld. keserű mandolaolaj által a szín még előáll 1:3000-es hígításnál. A reakció minden alkalikus oldatban állandó Aldehydnél áll elő. Szerzők a következőket vizsgálták meg: Acet-, Valer-, Oenanth- és Benzaldehydet, Furfurolt- és Glyoxált. — Chlorál és Benzoïn nem adják a rektiót.

Aceton és Aceteczetaether hasonló eljárás mellett sötétvörös színt adnak a jellemző ibolyás árnyalat nélkül. Ugyanez áll a Phenol, Resorcin és Pyrocatechinra nézve is, ha arra ügyelünk, hogy elegendő Alkali jelenlétében hasson rájuk a Diazo-vegy.

Koch F.

24. Adatok az Acetal qualitativ kimutatására.

M. Grodzki. Berichte d. d. chem. Gesellsch. z. Berlin. 16. 512. Zeitschr. f. analyt. Chemie XXIII. 75.

Igen alkalmas az Acetal felismerésére aznn tulajdonsága, hogy víz jelenlétében savak által könnyen Aldehyd- és Alkoholá alakítható át, míg aljak irányában meglehetősen állandó. Az Acetalt következőleg mutathatjuk ki legkönnyebben. A kérdéses vizes oldatot néhány csepp *HCl*-al megsavanyítjuk és azután Nátronlúgot és Jódoldatot adunk hozzá; ha Acetal jelen volt, úgy sűrű, sárga Jodoform-csapadékot nyerünk, mely az Acetal elbontásánál keletkezett Aldehyd-Alkoholnak az alkalikus Jódoldatra való hatása következtében képződik.

Koch F.

25. A Glycerin oxydátíója Ezüstoxyd által Glycolsavvá.

H. Kiliani. Berichte der deutschen chem. Ges. Bd. 16. p. 2415. Die chem. Industrie VI. Jahrg. S. 355.

Kiliani 10 gr. kereskedésbeli Glycerint (fs. 1.226 volt, melynek mintegy 85% Glycerin felel meg) 200 ccm. vízben elkeverve, 6 gr. Mészhydráttal elegyített, s hozzáadva még a tömeghez 60 gr. Légenysavasezüstből frissen lecsapott ezüstoxydot, vízfürdön lassan 60°-ra melegítette. Négy órai digestálás után az összes Ezüstoxyd reducálva volt. Erre az Ezüst szűrés által a folyadéktól elkülönítve, ez utóbbi Szénsavval telítve, felfőzés után újra megszűrve lett. A leszűrt folyadék besűrítés és kihülés után asbestszerű fénylő túkból álló, kásanemű tömegé meredt meg, mely Glycolsavasmész volt. A nyert Glycolsavasmész légszáraz állapotban 4.6 gr.-ot tett. Ezen eljárás tehát alkalmazható a Glycolsav előállítására. A kiváló fémezüst Sósavval kezelve megszabadítható a Szénsavas és Oxalsavasezüsttől s Légenysavasezüst, illetőleg Ezüstoxyd készítésére újból alkalmas.

Gáspár J.

III. Analytikai vegytan.

47. A bor megítélése elemzési adatok alapján.

R. Kayser. Rep. analy. Chemie. 3. 200—2. Chem. Central-Blatt No. 2. 1884.

Gyakran fordul elő azon eset, hogy ugyanazon bort különböző vegyész különbözőkép ítéli meg és pedig úgy, hogy míg az egyik gyanúsnak vagy hamisítottnak találja, a másik nem ítéli el. Ezen eltérések okai különbözők lehetnek. Lehet, hogy különböző eljárások szerint történt a vizsgálat és így némileg eltérő eredményt adhatott, habár ez sokkal ritkábban fordul elő, mint közönségesen hiszik. Legtöbb esetben a nyert analytikai eredmények jelentőségének eltérő felfogása, összekötve nem ritkán az elemzés bizonyos gyarlóságával és felületességével a valódi ok, melyből a különböző vélemény keletkezik.

Az itt kimondott nézet helyességének kimutatására szolgáljon a következő példa, mely ugyanazon bornak két különböző vegyész által végrehajtott elemzésére vonatkozik.

A kérdéses bor a Pfalzból való 80-beli fehér bor volt, amelynek egy literje 85 Pfennig-ért adatik el kicsiben.

Az I. elemzést Kayser eszközölte, a II. ikat egy ismert badeni öno-chemicus, kit N-nek nevezzünk. A II. elemzés körülbelől 8 nappal történt az I. után.

100 cem.-ben volt 15° C.-nál	I.	II.	
Alkohol	12.0	12.2	köbc.
Vonatanyag	1.79	1.66	gr.
Ásványi anyagok	0.14	0.14	„
Mész (CaO)	0.009	nem lett meghat.	
Magnesia (MgO)	0.011	„	
Phosphorsav (P_2O_5)	0.017	„	
Glycerin	0.700	„	
Czukor	nem hat. meg	0.17	gr.
Polarisatio V. S.	„	0.2° C.	„
Savtartalom Borkósavra vonatkoztatva	0.63	0.52	„

A vélemény következő volt:

I. Kayser a bort Alkohol és vízzel előállítottnak ítélte.

II. N. azt mondá: „Ezen elemzés alapján nincs ok a bort hamisított-nak declarálni.“

Egy tekintet a fennebbi eredményekre mutatja, hogy azok oly kevésbé térnek el egymástól, hogy abban nem rejthetik a különböző megítélés oka.

Kayser elítélő véleményét a következő elmélkedésre állapította:

1. Nem valószínű, hogy 12 térf. % Alkohol-t tartalmazó bor, Alkohol-tartalmát csak a mustjában foglalta czukorból (circa 25 százalékából) nyerte volna, mert német borok, a melyek ily kitűnő mustból állítatnak elő, nem adhatók el kicsiben 85 Pfen.-ért literenkint. Ily borok csak válogatott szemű szőlőből, vagy igen jó pinczéből és évfolyamból származnak, melyeket ily árért károsodás nélkül eladni nem lehet.

2. Hogy a kérdéses borhoz Alkohol lett hozzáadva, a többi értéktől eltekintve, különösen a 12% Alkohol mellett talált csekély Glycerin-tartalom mutatja, mert 12% Alkoholnak legalább 1.2 gr. Glycerin felel meg, míg itt csak 0.7 gr. van; ez megmagyarázza a vonatanyag rendkívüli csekélységét is, — mely 12% Alkoholtartalom mellett épen hallatlan, — mint-hogy a Glycerin a vonatanyag egy főalkatrésze; 12%-os bor legalább 2.2 gr. vonatanyaggal kellene hogy bírjon (lásd: Tagbl. der 55 Vers. deutscher Naturf. und Ärzte in Eisenach. 1882. 162. „Die Bestimmung des Glycerins und ihre Bedeutung für die Beurtheilung der Weine.“) Ez Alkoholtartalomnak meg nem felelő Glycerinmennyiség mutatja továbbá, hogy itt nem történt gallisálás, mert ez esetben a kettő közti viszonynak helyesnek kellene lennie.

3. Az aránylag kis vonatanyagtartalom, valamint az ásványi anyagoknak, a Mész, Magnesia, Phosphorsavnak tényleg igen csekély mennyisége azt mutatják továbbá, hogy tetemes mennyiségű víz lett a borhoz adva, mert 0.011 gr. Magnesia és 0.017 gr. Phosphorsav 100 ccm. borban csak oly boroknál fordulhat elő, melyek egészen éretlen szőlőből lettek előállítva, de az ilyen borok mustja nem bírhat 25% cukorral, sem 0.9% savtartalommal.

4. Minthogy az összes adatok igazolják a már a nagy Alkohol-tartalom által előidézett gyanút, és egyetlenegy sincs még távolról sem ellenkezésben velők, bebizonyítottanak állítható, hogy a gyanú alapos és hogy a borhoz Alkohol és víz lett adva.

II. A mi illeti N. álláspontját, itt úgylátszik, hogy az általa talált értékek egyike sem ébresztette a legkisebb gyanút sem benne, mert csak így magyarázható, hogy vizsgálatának kissé túlszerény terjedelmével beelégedett és egészen elhagyta az ásványi anyagok, a MgO és P_2O_5 meghatározását, mely mindenesetre nem a legkényelmesebb.

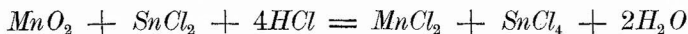
N. bírálata habár sajátlagos céljára nézve értéktelen, más irányban mégis nagyon fontos: szembetűnőleg mutatja az úgynevezett határszámok teljes értéktelenségét. Miután léteznek oly borok, melyek 12.2 köbc. Alkoholt, vagy 1.66 gr. vonatanyagot, vagy 0.14 gr. ásványi anyagot tartalmaznak, N. az ilyen borokat apriori nem találja hamisítottaknak. Ezzel szemben Kayser úgy vélekedik, hogy a határértékek felállítása a borászati vegytanban ez utóbbit a gyakorlatra nézve egészen feleslegessé tenné, mert a borkeverőknek hihetetlenül ügyetleneknek kellene lenniök, ha nem tudnának tetszés szerinti határértékekkel bíró borokat készíteni, ha csak némi részben is adatnak kezökre a kellő utasítások, melyekben, sajnos, nincs hiány. Mindenesetre nagyon kényelmes lenne ily határértékek felállítása az önochemicusra nézve, és még lényegesebben megkönnyítené a borvizsgálat gyárilag való végrehajtását, mint az sajnosan elég gyakran üzetni szokott.

Jáhn K.

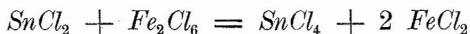
48. Methodus a Manganhyperoxyd meghatározására barnakőben.

J. W. Chalmers Harvey. Chem. News. 47. 2. Zeitschr. f. analyt. Chemie. XXIII. 60.

A Mangánhyperoxyd fölös Ónchlorürrel és kevés Sósavval hevítve, következőleg bomlik:



ha még Vaschlorid adatik hozzá, akkor a fölösben jelenlevő Ónchlorür oxydálására bizonyos mennyiségű Vaschlorid használtatik föl:



Ezen folyamatokra a Manganhyperoxyd quantitativ meghatározása alapítható. Ónchlorür-óldatból kétszer mérjük le ugyanazon mennyiséget és az első fölös Vaschloriddal gyengén hevítve, savanyú Chromsavaskáli óldattal titráljuk, megállapítva így, az Ónchlorür hatásértékét; a második részletet azután, a lemért mennyiségű Mangansuperoxyd és Sósavval hevítjük, azután fölös Vaschloriddal, mire azt is savanyú Chromsavaskálival titráljuk.

A titerfolyadékok következők:

1. Chromsavaskálióldat. 30 gr. tiszta só 2 literben. 1 cc. ebből megfelel 0.017 gr. Fe- és 0.013205 gr. MnO_2 -nak.
2. Ónchlorüróldat, mely 180 gr. sónak Sósavban való óldása és 2 literre való hígítása által nyeretik.
3. Vaschloridóldat, mely körülbelül 60 gr. Vasat tartalmaz 1 literben. Harvey kísérleteinél a következő arányban vette az anyagokat:
1 gr. finom porrátrött Barnakövet, 10 cc. Ónchlorüróldatot, 15 cc. Sósavat.

A közölt elemzési adatok kielégítőek s az eljárás megbízhatónak látszik.

Koch F.

49. Adatok a Chlor-, Brom-, Jód-, Cyan, Ferrocyan- és Ferridcyanhydrogénsav, továbbá a Chlor-, Brom- és Jódsav kimutatására.

A. Longi. Gazetta Chimica. Chem. News. 47. 209. Zeitschr. f. analyt. Chemie XXIII. 70.

A vizsgálandó anyagot vízben óldjuk, vagy ha ebben óldhatlan, Szén-savaszódiummal főzzük, leszűrjük s a szűrletet Ecetsavval megsavanyítjuk. Ha Kénhydrogén lenne jelen, azt főzés által eltávolítjuk, mire AgNO_3 -tel (és kevés HNO_3 -val) kicsapjuk.

A keletkezett csapadék lehet AgCl , AgBr , AgI , AgCN , Ag_4 , FeCy_6 , és Ag_3FeCy_6 ; továbbá AgJO_3 és részben AgBrO_3 , óldatban marad AgClO_3 , részben AgBrO_3 és esetleg $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

A szűrletből leválasztatik az Ezüst nasc. Hydrogén által; az óldatban marad ilyenkor a reducált, a Chlórsav stb. reductiója által képződött HCl és BrH és esetleg CNH . Az óldat miután megszüretett, három részre lesz osztva.

Az első részletben oxydtartalmú Vasoxydulóldattal CNH -ra kémlelünk.

A második részlethez $AgNO_3$ -töt adunk, a nyert $AgCl$, $AgBr$ és $AgCN$ -öt leszűrjük, kimossuk és 0.998 fsúlyú Ammoniakkkal kezeljük. Ha a lecsepegő oldat HNO_3 -val csapadékot ad, úgy ez $AgCl$ és így az eredeti anyagban tartalmazott Cl lórsavra mutat.

A folyadék harmadik részletében Cl lórvíz és Szénkénneggel vizsgálunk Bromra (Bromsav).

A $AgNO_3$ első használatánál nyert csapadékot óvatosan kimosva, 0.998 fajsúlyú Ammoniakkkal leöntjük; $AgCl$, $AgCN$, Ag_3FeCy_6 , $AgBrO_3$ és $AgJO_3$ oldódik (lásd β), míg $AgBr$, AgJ és Ag_4FeCy_6 oldatlanul marad vissza.

α . Az oldatlanul maradt részt kimosása után vízben suspendáljuk, HCl -val megsavítjuk és Kénhydrogént vezetünk be. Erre felfőzve a leválatott Ag_2S -et leszűrjük s a szűrletben pedig Vasoxydulsóval H_4FeCy_6 -ra kémlelünk. Az esetleg képződött berlini kék leszürése után, a szűrletben a BrH és JH kimutatható Cl lórvíz és CS_2 segélyével.

β . Az ammoniakális oldatba SO_2 -ot vezetünk, miáltal a $AgBrO_3$, $AgJO_3$ és a Ag_3FeCy_6 reducáltatnak s $AgCl$ és $AgCN$ mellett mint $AgBr$, AgJ és Ag_4FeCy_6 leválasztatnak. E csapadékból, miután kimostuk, 0.998 fajsúlyú Ammoniakkkal kivonjuk a $AgCl$ és $AgCN$ -öt, visszamarad a $AgBr$, AgJ és Ag_4FeCy_6 . E csapadékkal aztán a fönnebb leirt mód szerint (α) járunk el, míg az ammoniakos oldatból HNO_3 -val ismét leválasztjuk a $AgCl$ és $AgCN$ -öt.

E csapadékot végül két részre osztjuk. Egyik részét híg HCl -al kezelve, a leszűrt oldatban oxydtartalmú Vasoxydulsóval vizsgálunk CNH -ra. A másik részletet főzzük conc. HNO_3 -val és ennek oldhatlanságából következtetünk $AgCl$ -re.

Koch F.

50. Szabad vagy kötött állapotban előforduló kis mennyiségű Légenyessavnak meghatározása.

Edmund W. Davy. Chem. News. 46 1. Zeitschr. f. analyt. Chemie XXIII. 72.

Ha Gallussav vizes oldatára Légenyessav, vagy valamely sója hat, akkor gázfejlés áll elő és a folyadék a Légenyessav mennyisége szerint sárga-sárgásbarna színt vesz föl. Davy szerint a reakció a Gallussavnak Tanninmelansóvá történt átalakulásán alapszik, a mely reactionál CO_2 és NO lesz szabaddá. Ha a folyadék forrásig lesz hevítve, a reakció néhány pillanat alatt megy végbe s pedig úgy aljas, mint savasoldatban, utóbbinál jobban. Híg HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , valamint conc. $C_2H_4O_2$, $C_2H_2O_4$ és $C_4H_6O_6$ nincsenek befolyással a beálló szín intenzitására, úgyszintén a levegő és világosság sem; de a Légenyessav mennyiségével direct arányban nő.

A kísérlet eszközlésénél Davy a Gallussav által a vizsgált folyadékban előidézett színeződést összehasonlítja ismert tartalmú Légenyessavaskáli oldatokban nyert színcálával. Kísérleteinél állati szén által elszíntelenített

és H_2SO_4 vagy HCl -val erősen savított, telített vizes Gallussavoldatot használnál. Az ismert Légenyessavaskáli oldatot úgy készíti, hogy 0.182 gramm tiszta AgNO_3 -öt forró vízben old, az oldatot NaCl vagy KCl -al kezeli, egy literre feltölti s fölrázás után le hagyja ülepedni. Ha az így nyert tiszta oldat 100 cc.-re 1 literre higittatik, akkor egy cc.-re megfelel 0.02 mg. Légenyessavanhydridnak.

Davy ez eljárást igen alkalmasnak találja ivóvizek vizsgálatánál, de figyelmeztet arra, hogy jelenlevő vassók, Ammoniakkal előbb eltávolíttassanak. Ő e módszer szerint 20 millió r. vízben még 1 r. Légenysavat mutathatott ki.

Koch F.

51. A Caffein előjövételéről a Cacaóban.

Ernst Schmidt. Liebig's Ann. d. Chemie 217. 306. Zeitschr. f. analyt. Chemie XXIII. 77.

Ernst Schmidt a Caffein és Theobromin fölötti vizsgálatánál azt találta, hogy a Theobromin előállításánál nyert anyalúgból kis mennyiségű túalakú jegeczek válnak ki, melyek közelebbi vizsgálatnál Coffeinnak tűntek ki. Schmidt arra utal, hogy a Theobromin quantitatív meghatározásánál a Cacaóban, a Coffein is vele méretik le és ajánlja a kettőnek egymástóli elválasztására a két anyag hideg Benzolban való különböző oldhatóságát fölhasználni.

Koch F.

IV. Physiologiai vegytan.

9. Oxálsav a húgyban.

Hammerbacher Fr. Pflüger's Archiv f. d. g. Physiologie. 33 k. 1—2 füz.

Hammerbacher Fr. vizsgálatokat tett aziránt, vajjon milyen az Alkáliák befolyása a húgyban foglalt Oxálsav mennyiségére. A vizsgálatok erre külön betanított kutyákon tétettek. Állandó étkezés mellett először a 24 óra alatt kibocsátott normalis húgyban foglalt Oxalsavat határozta meg H. és azután a kutya eledeléhez lemért mennyiségű Natriumbicarbonicumot adott s meghatározta az ilyenkor kiválasztott Oxálsav mennyiségét. Az Oxálsav meghatározása Neubauer modificált eljárása szerint történt, csak-hogy az alsóbbrendű szervezetek kifejlődésének megakadályozása czéljából a vizelet a forró víz hőfokának lett alávetve és az Oxálsavasmész nem 24 óra mulva, hanem csak 3 nap mulva szűretett le.

A vizsgálatokból teljes biztonsággal kitűnt, hogy Natriumbicarbonicum hozzáadására az ételhez, az Oxálsav a húgyban szaporodik. 100 Kgr. testsúlyra a naponta kiválasztott Oxálsav mennyisége 0,0041—0,0095 gr. közt ingadozott. Az Oxálsav mennyiségét a húgyban több mint negyvenszer akkorára lehetett növelni, mint a mekkora rendes étkezés mellett lenni szokott. Mihe-

lyest a Natr. bicarb. adagolásával felhagyott, a húgy Oxálsavtartalma is csakhamar visszatért a rendesre. Húgysav 1—3 grm. adagolása az ételben, nem növeli az Oxálsav mennyiségét.

K.

10. Aetherkénsavak képződése állati szervezetben.

Hammerbacher Fr. Pflüger's Archiv f. d. g. Physiologie, 33 k. 1—2 füz.

Hammerbacher Fr. több isomer aromaticus veggyel kísérleteket tett, hogy lássa képesek-e a szervezetben Aetherkénsavakat alkotni, valamint elemi hatásaikból a fehérvnyékhez viszonyukat igyekezett felismerni. A három Oxybenzoésav között az, mely a fehérvnyéket oldataikból kiválasztja (Salicylsav) Aetherkénsavat nem képez, de igen a többi kettő, mely a fehérvnyéket csak részben vagy épen nem képes kicsapni oldataikból. Ennek megfelelőleg az Orthonitrophenol, mely a fehérvjét kicsapni nem képes, Aetherkénsavat ad, a többi két Nitrophenol a fehérvnyéket kiválasztja; további viselkedésük az állati testben azonban még ismeretlen. A két Naphtól (α és β) közül amaz kiülepíti a fehérvnyéket, ez nem. Ezen testek a szervezetből kiválasztását illetőleg csak annyit tudunk, hogy a β -Naphtol Aetherkénsavat képez.

A kutyán a Nitrophenolokkal és Naphtolokkal tett vizsgálatok azonban az Aetherkénsav képződése közt és a vizsgált anyagoknak a fehérvnyeféle testekhez észlelt viselkedésük között semmi viszonyt nem derítettek fel és így azon lehetőség, melyre az Oxybenzoésavakkal tett tapasztalatok utalni látszóttak, hogy tudniillik azon anyagoknak fehérvnyékkal egyesülete az Aetherképződést Kénsavval megakadályozza, H. vizsgálatai által ki van zárva.

K.

II. Adatok a vérfestények ismeretéhez.

Otto J. G. Pflüger's Archiv f. d. g. Physiologie 31 k. 245 l.

Otto Jac. G. a ló Oxyhämoglobinjából előállított jegeczeket tette vizsgálata tárgyává. Ezen Oxyhämoglobin első kijegeczedése alkalmával hosszú vastag hasábokban található meg, átjegeczítés után többnyire apró tűket képez. Elemzéséből a következő százalékos összetétel tűnt ki:

$$C=54,76\%, H=7,03\%, N=17,28\%, S=0,67\%, \\ Fe=0,45\% \text{ és } O=19,81\%.$$

A ló Oxyhämoglobinja tehát több légenyt tartalmaz, mint a többi Hämoglobinek. Ezen nagyobb Légenytartalomnál fogva nem volt valószínűtlen, hogy a Lóhämoglobin fénytani tulajdonságait illetőleg is a többi Oxyhämoglobinektől eltér. Az e tekintetben tett spektrophotometricus vizsgálá-

lat azonban teljes megegyezést mutatott. A nagyobb Légenytartalom azért legnagyobb valószínűséggel a Hämoglobintömececsben foglalt Globulin-nek tulajdonítandó.

K.

V. Vegytani technologia.

45. Eljárás a száradó olajok oxydálásának előmozdítására.

Ach. Livache. Compt. Rend. XCVII. p. 1311.

Ismert, hogy az olajok bizonyos fémeket és fémoxydokat képesek föloldani, miáltal száradó tulajdonságuk fokozódik. A lenolaj például barnakővel vagy Miniummal, Lithargyrummal lesz főzve, hogy gyorsabban száradóvá tétessék. Livache kísérletei szerint, az ólmot tartalmazó olajokban az ólom könnyen helyettesíthető más fémekkel, ha az ólmos olaj az illető fémek finoman porított, száraz Kénsavassójával tartósan rázatik. Az Ólom mint oldhatlan Kénsavassó ülepedik le s helyette az illető fém megyen át az olajba. Valamennyi fém között a Mangán fokozza leghatályosabban a száradás gyorsaságát. Livache például azt találta, hogy oly ólomtartalmú olaj, mely vékony rétegben a levegőre kitéve csak huszonnégy óra alatt szárad meg, Kénsavasmangánnal való kezeles után, különben ugyanazonos körülmények között, már 5—6 óra alatt teljesen beszárad. Azonban vastagabb rétegekben a száradás így is közönséges hőmérséknél hónapokat vesz igénybe, s még magasabb hőmérséknél is hosszú ideig eltart. Az olajnak ugyanis teljes megszilárdulásához tetemes mennyiségű Oxygént kell fölvenni a levegőből; így 100 súlyrész lenolajra 14—15 súlyrész Oxygén szükséges. Az Oxygén fölvétele gyorsabban történik magasabb hőmérséknél; az olaj folyóbbá lesz s az Oxygén könnyebben is hatolhat az olajba, másrésről az olajnak vegyrokonsága az Oxygén iránt is fokozódik. Livache tekintettel lévén ezen tényekre, ügyes eljárást állapított meg, melylyel aránylag igen rövid idő alatt tetszés szerinti fokban száradó olajat lehet készíteni.

A mangánozott olajat vele egyentérfogatú Benzolban oldjuk s erős falú zárt edényben — melyet legfőlebb félig tölt meg — tartósan rázzuk, időről-időre az edénybeli levegőt megújítva, vagy még gyorsabban célhoz jutandók, levegő helyett Oxygént használva. Az olaj hőmérsékének 40—50° C.-ra emelése szintén jelentékenyen gyorsítja az Oxygén fölvételét. Az olajjal közlött Oxygén mennyiségétől függ a végleges termény sűrűségének foka és ezzel együtt megszilárdulásának gyorsasága. Ha az olajat addig rázzuk, míg az általa fölvehető összes Oxygént elnyelte, akkor a Benzol lepárlásával teljesen szilárd, nagymérvben ruganyos tömeget nyerünk; kevesebb Oxygén közlése mellett, az elnyelt Oxygén mennyisége szerint többé-kevésbé sűrű, gyorsan vagy kevésbé gyorsan szilárduló olajat.

Hogy a fémek között különösen az Ólom, de legkiváltképen a Mangán gyorsítja az olaj száradását, tehát élenyülését, valószínűen azon tény-nyel áll összefüggésben, hogy egyrészt e fémek oxydulvegyei könnyen alakíthatók át oxydokká és superoxydokká és másrészt, hogy ép oly könnyen át is adhatják Oxygénjük egyrészt oxydálható anyagoknak, mintegy közvetítő szerepet játszva. Tudvalevő, hogy a Mangánoxydulsóból le-csapott Oxydul a levegőn azonnal feljebb élenyül, ha azonban könnyen élenyülő szerves anyaggal rázatik, újból igen gyorsan desoxydálódik. Meg-lehet, hogy főrészen ugyane folyamat megyen végbe az olajban is, miről más Élenyt átvivő anyagok viseletének megvizsgálása könnyen fog kellő felvilágosítást nyújthatni. Tekintetbe jöhetne még némely olajnak azon tulaj-donsága is, hogy oxydálásánál a levegőn Ozont képez, mely a Mangán oxy-dálását s ennek útján végeredményben magának az olajnak gyors oxydá-tióját vonhatja maga után. Az oxydált olajban az oxydáció, mint *Li v a c h e* constatálta, csak a folyékony zsírsavakra terjed ki, a szilárd savak válto-zatlanul maradnak, a mint arról az oxydált olaj elszappanosításával könnyű meggyőződhetni.

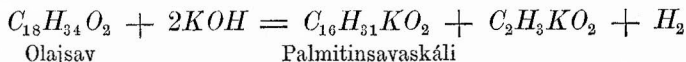
F. R.

46. A Palmitinsav gyári előállítása Olajsavból.

W. Laut Carpenter. Radisson. Journ. soc. chem. ind. 1883. p. 98. Die Chem. Industrie VI. Jahrgang. S. 170.

A gyertya és szappan gyártásához szükséges szilárd zsírsavak előál-lításánál oly nagy mennyiségben fellépő Olajsav (1 tonna jó fagygyú 1 má-zsa Glycerint, 9 mázsa kereskedésbeli Stearinsavat és 10 mázsa Olajsavat ád) ez ideig csak Kálishappanok készítésénél nyert kiterjedt alkalmazást. A szilárd zsírsavak 2—3-szor akkora értéket képviselnek a szappan és gyertya gyártásánál, mint az Olajsav, s ezért egy oly eljárás, melylyel az Olajsav szilárd Zsírsavvá lenne átalakítható, igen kívánatosná vált.

1841-ben *Varrentrapp* vette észre, hogy az Olajsav ha fölös Kálihydráttal kezeltetik, szétesik Palmitinsavaskalium s Eczetsavaskaliummá, mialatt Hydrogén válik szabaddá:



Radisson Marseille-ben ezen folyamatot gyárilag vivén keresztül, igen jó sikerrel alkalmazza az Olajsavnak Palmitinsavvá való átváltoztatá-sára a következőképpen: vasfedővel ellátott öntött vashengerben (melynek átmérője 12 láb, magassága 5 láb) $1\frac{1}{2}$ tonna Olajsav $2\frac{1}{2}$ tonna Kálilúggal (43° Baumé) elkeverve, melegítetik, míg az egész tömeg száraz kezd lenni. A hevítés alatt eltávozó vízgőz a fedő tetején alkalmazott nyíláson szaba-dúlhat el. Ha a tömeg száradni kezd, a nyílást egy sűrítő toronnyal és

egy gáztartóval hozva kapcsolatba, lassanként emelik hőmérsékét, mialatt egy a hengerben alkalmazott forgató lapáttal mozgásban tartatik, részint hogy a tömeg lehetőleg egyenlő hőmérsékkel birjon minden részében, részint pedig hogy habzása menynyire lehet megakadályoztassék. 281° C.-nál olvadni kezd a tömeg s habzás közben Hydrogén szabadul el, s 320° C.-ig hevítve, teljesen végbemegy a folyamat a felirt egyenlet értelmében. Ha a tömeg 310° C.-ot elért s a fejlődő Hydrogén sajátságos szagot kezd felvenni, a hevítést be kell szüntetni s a henger aljában alkalmazott csap kinyitása által a tömeg egy alkalmas edénybe átmosva s bizonyos mennyiségű víz hozzáadása után gőzzel felfőzve lesz. Ha ez megtörtént s a tömeg kihűl, két részre válik el, felül a Palmitinsavaskálium s alól a változást nem szenvedt Kalihydrát s a kivált Eczetsavaskálium vizes oldata. A Palmitinsavaskálium elkülönítve s Kénsavval kezelve, adja a szabad Palmitinsavat, mely így előállítva, világosbarna tömeget képez s a kihűlésnél nagy táblákban jeged s olvad $51\text{—}53^{\circ}$ C között, míg a tiszta Palmitinsav olvadáspontja 62° -nál fekszik. Könnyen destillálható 3% szuroknemű tömeg visszahagyása mellett, s destillálás után tökéletes fehér tömeget képez, meggyújtva erős világító lánggal ég el s a legjobb Palmitinsavval is kiállja a versenyt.

Stearinsavval elegyítve, emeli annak jegedőképességét s áttetszőséget kölcsönöz neki, mely a gyertyagyárosok által igen nagyra becsültetik.

Radisson megpróbálta ezen folyamatnál a Kalihydrátot Natronhydráttal helyettesíteni, a mi kezdetben nehézségekbe ütközött, mert az Olajsavasnatrium nehezen olvad s igen rossz hővezető lévén, még forgató lapátok alkalmazásánál sem lehetett a tömegnek egyforma hőmérsékét kölcsönözni s az Olajsavasnatrium részben bomlást szenvedett. Ezen nehézséget az által háritotta el, hogy az Olajsav s Natronhydrát elegyéhez bizonyos mennyiségű Paraffint ad, miáltal az elegy folyékony lesz s annak egyforma hőmérsékét lehet kölcsönözni. A reactió befejezte után a tömeg a hengerből mint fennebb kivéve, vízzel elegyítve s vizgőzzel felfőzve állni hagyatik. Állás után három rétegre válik el, legfelül a Paraffin, közbül a Palmitinsavaskáli s alól a NaOH és Eczetsavasnatrium oldata. Ezeknek egymástól különválasztása után a Palmitinsavasnatrium Kénsavval bontatik el. A nyert Palmitinsav $60\text{—}70^{\circ}$ C között olvad.

Az Olajsavnak ily módon Palmitinsavvá való átváltozása oly tökéletes, hogy a veszteség alig tesz egy súly $\%$ -ot.

Gáspár J.

47. Eljárás festőanyagok előállítására Pyridin- és Chinolinaljakból.

E. Jakobsen. Dingler's Journal 1883. Bd. 250. Heft. 10. S. 466.

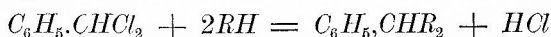
A Pyridin- és Chinolinaljak Phtalsavanhydriddel hevítve, leginkább sárgaszínű Condensatio-terméket szolgáltatnak. Így a Pyridin, Picolin, to-

vábbá a Kőszénkátrány magasabb Pyridinaljai, melyek forrpontja 130—230° között fekszik és a Kőszénkátrány 230—310° között forró Chinolin-aljai, valamint a Döbner és Miller által felfedezett Chinaldin (Methyl-chinolin) és a Naphtochinaldin, Phtalsavanhydriddel hevítve sárga festőanyagot adnak.

Az előállításnál legjobban járunk el, ha 1 tömecs Phtalsavanhydridre az illető Chinolin- vagy Pyridinaljából 2 tömecset véve, az 1 tömecs Chlorzinkkel elegyített tömeget, 200—250° C.-ra hevítjük 5—6 óráig. Kihűlés után a festőanyagot a változást nem szenvedt aljaktól és a Phtalsavanhydridtől, Sósavas vízzel való kifőzés által különítjük el. A festőanyag vízben oldhatlan, tisztítása forró Jégeczetből jegeczítés által történik.

Ezen festőanyag vízben oldhatóvá tehető, ha Chlorsulfonsavban oldva 100° C.-ra hevítjük, s erre az oldatot vízzel felhígítva, Szodával közönyösítjük. Ezáltal a festőanyag Sulfosava, illetőleg a Sulfosavnátrium sója áll elő, mely vízben igen könnyen oldódik s vele a selymet és gyapjút csáva nélkül lehet sárgára festeni. A szín a világosságon nem szenved változást. Különösen szép és valódi a Leukolinból nyerhető festőanyag, mely tiszta sárga, a Pikrinsavhoz hasonló.

Ha a Chinolin és Pyridin Phtalsavanhydrid helyett Benzalchloriddal hozatnak egybe Chlorzink jelenlétében, akkor egy vörös színű festőanyag áll elő. Nyerésénél veendő 1 tömecs Benzalchloridra 2 tömecs az illető Chinolin- v. Pyridin-aljából s kevés Chlorzinkkel 4—5 óráig 150°-a hevítendő. A hevítés után a főlös Benzalchloridot vízgőzzel, valamint a Chinolin- vagy Pyridinaljakat a folyadék alkálissá tétele után szintén vízgőzzel elhajtva, a hátramaradt festőanyagról a folyadékot letöltjük s forróvíz vagy Alkoholból jegeczítés által tisztítjuk meg. A nyert vörös festőanyag Zinktartalmától igen nehezen szabadítható meg. A folyamat ezen egyenlet szerint megy végbe:

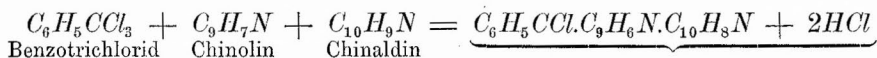


mely egyenletben az *RH* egy Chinolin- vagy Pyridin-aljat jelent.

Ha ezen vörös festőanyag Chlorsulfonsavban oldatik fel 100°-nál s az oldat hígítás után Szodával közönyösítve lesz, előáll a Sulfosav alkalisója, mely vízben könnyen oldódik. Ezen festőanyag szép violászörös színű és sárga színnel fluorescál.

Tiszta Chinolinból, Skraup eljárása szerint Anilin, Nitrobenzol, Glycerin és Kénsavból állítva azt elő, Benzalchloriddal a fennebbi módon kezelve, nem képződik a violaveres, sárgaszínnel fluorescáló festőanyag, hanem mindig egy sárgavörös, zöld fluorescentiával bíró áll elő. Hasonlóan viselkedik a Chinchoninból előállított Chinolin is, míg a Kőszénkátrányból nyert, Benzalchlorid vagy Benzotrichloriddal adja a fentebbi violászörös, sárga színnel fluorescáló festőanyagot. Az oka ezen különböző magatartásnak az,

hogy a Kátrányból nyerhető Chinolin mindig tartalmaz Chinaldint is és e két alj együttes hatása idézi elő csupán, hogy Benzalchlorid vagy Benzotrichloriddal a violaveres, sárgásan fluorescáló festőanyag álljon elő. Képződése ezen egyenletben fejezhető ki:



Ezen reactionál a Chinaldin helyettesíthető Methylchinaldin vagy Dimethylchinaldinnal, valamint másfelől a Chinolin is kicserélhető oly Methylizott Chinolin által, melyben a Methyl a Benzolgyűrűben van helyettesítve, mint pl. a Toluchinolin: $C_6H_5.CH_3.C_3H_7N$. — A Kátránychinolin 230—240°-nál forró részében 20—25% Chinaldin van, s ezen Chinolint festőanyag készítésére előnyösen csak úgy használhatjuk, ha még hozzá annyi Chinaldint keverünk, hogy az elegyben 1 tömecs Chinolinra 1 tömecs Chinaldin essék. — A Chinolin, termő Hydrogén behatásának kitéve, adja a Hydrochinolint, mely Benzotrichloriddal analog módon, mint a Chinolin, kezelve egy szép zöldszínű festőanyagot ad.

Gáspár J.

48. A Fémaluminium nyerése.

James Morris. Dinglers Journal. Bd. 249. Heft. S. 87.

E lapok I. évf. 7—8 számában (197 old.) jeleztük volt, hogy J. Morris-nak sikerült az Aluminiumot azáltal előállítani, hogy agyag és szénpor belső keveréke felett, a vörös izzó hőben Szénsaváramot vezet. Ezen eljárásnál Chloraluminiumoldatot veszen s ezt finom faszénporral s lámpakorommal elegyítve, addig párolja be, míg a tömeg nyúlós tézsta alakú kezd lenni, mire golyóalakokká idomítja. A bepárlásnál Sósav távozik el s a nyúlós tézstanemű tömeg Aluminiumoxyd és Szénpor belső keverékéből áll. Ezen tömegből készült golyókat egy vascsőbe hozza s gyengén melegítve a Chlor utolsó nyomainak eltávolítása végett, forró vizgőzt vezet rajta keresztül. Ezután a cső hőmérsékének emelésével előzi a golyókból az összes kötött és szabad vizet, mire a csövet a mérsékelt vörös izzásig fölhevítve, megkezd a Szénsav átvezetését a golyók felett s ezt mintegy 30 óráig folytatja.

Morris szerint az így nyert Aluminium többé-kevésbé porosus, szivacszerű tömeget képez, mely mechanikai eljárások által a nem reducált Aluminiumoxyd, valamint a Széntől megszabadítva, megolvasztás után formákba önthető. Még az ekképpen kezelt Aluminium sem vegyileg tisztá, tisztítása az aczelgyártásban alkalmazott Bessemer-féle folyamathoz hasonló eljárással történhetik.

Gáspár J.

VI. Gyógyszerészeti vegytan.

22. Czersavas Higanyélecs.

Dr. S. Lustgarten. Zeitschrift d. östr. Apoth. Ver. 22. 5.

(Hydrargium tannicum oxydulatum.)

Ezen legújabbán Dr. S. Lustgarten által a gyógyászati gyakorlatba felvett Higany-készítmény, melynek egyedüli előállításával G. Hell et Comp. Troppau gyógyszerészeti és vegyészeti gyára bízott meg, egy igen érdekes előadás tárgyát képezé a bécsi cs. k. orvos-egyletnek f. é. Január 4-én tartott ülésében, a midőn is Dr. S. Lustgarten közleményeket tett ezen gyógyszer vegyi és gyógyhatástani tulajdonságairól. — Kísérleteit egy a Ludwig tanár laboratóriumában (Bécsben) előállított készítménnyel tevő meg Kaposi tanár tankórádján, melyet a bujakór különböző alakjainál szép sikerrel alkalmazott. Ezen készítmény mintegy 5% Higanyt tartalmaz, zöldes szürke, szag- és íztelen por; csak felbomlás mellett oldható, hígított Sósavban alig szenved változást, azonban Ammoniak, Kalilug és Szénsavas alkáliák hígított oldata által is ollyszerű megváltoztatást szenved, hogy rövid idő múltával már, a folyadék felületén vékony válmány képződik; ezen válmány nagyító-üveg alatt is csak alig látható kis Higany részecskéket mutat, melyek az úgynevezett parány-mozgást tüntetik fel. Hogy ezen decompositió a gyomornak alkalikus behatása alatt is ilyképpen történik, s hogy valjon a Higany felvétele a gyomor nyákhártyák által is olyképen eszközöltetik, mint a hogy az a Higanybedörzsölések után észleltetett, még teljesen constatálva nincs, s további észlelet tárgyát képezi; mindazonáltal kétségtelen, hogy igen rövid idő alatt felszívódik ily úton is a Higany, már 24 óra múltával a vizeletben feltalálván annak jelenléte.

Adagoltatott ezen gyógyszerbelsőleg pro die 0.1. grammos mennyiségben, három adagban, s ezen jelentékeny Higany mennyiség daczára sem voltak semminemű kellemetlen tünetek észlelhetők sem a gyomorban, sem pedig a bélesatornában. Az eddigi kísérletek folytán, melyek a bujasenyv legmakacsabb alakzatainál eszközöltettek, kitűnt, hogy a Czersavas-higanyélecs, a többi alkalmazásban lévő Higany készítményekkel, ki nem zárva a Higany-kenőcsöt, bátran kiállja a versenyt, sőt valószínűleg nem-sokára azokat felül is múlndja. Ezen készítmény 10—20 és 50 grammos eredeti csomagokban kapható fentjelzett gyárban, vagy annak bécsi raktárában (Kolowratring 9 sz.). Gyógyszer-kereskedőktől beszerzésnél megjelölendő, hogy kizárólag Dr. Lustgarten készítménye kívántatik eredeti csomagolásban.

H. Gy.

23. Eltartható vasiblaesos szörp.

Archiv d. Pharmac. 11/221. The Pharm. Journal and Transact. Third Ser. No. 679. pag. 1078.

Alvin G. Hammer tanulmányozván a vasiblaes szörp felbomlásának okait, észleletei alapján azon megállapodásra jutott, hogy ezen felbom-

lás a nádczukornak szőlőcukorra történő átváltozásában leli magyarázatát, s hogy ezen felbomlás, mely a szörp színének átváltozásával veszi kezdetét, mindaddig tart, a míg egy néhány százalék szőlő-cukor képződött a szörpben; mihelyt ez megtörtént, a további felbomlás megszűnik, s a szörp, ha közvetlen napfénynek teszik ki, ismét eredeti színét nyeri vissza, s eltarthatóvá lesz hosszas időn át.

Hammer szerint, ennek eszközlése végett a következő eljárás követendő:

Jod (2 obony), vaspor (300 grains), és víz (3 fluid unzia) egy vékony falzatú lombikba tétetvén, rázatnak míg a vegyfolyamat megtörtént, ekkor a szűrlethez hozzá adatván 4 fluid unzia czukorszörp, ezen elegy lassanként főzésig felmelegíttetik s egy üvegbe töltetik, a mely 12 fl. unzia 100° C-ra felmelegített szörpöt tartalmaz; végül ezen szörp súlya kiegészítendő szörp hozzáadásával 20 fl. unziára.

Megjegyzendő, hogy ezen súlyarányok az egyesült államok gyógyszerkönyvi előirata szerint vannak felvéve.

H. Gy.

24. Hamisított szegfűszeg-olaj.

H. Beckurts. Pharm. Ctr. Halle XXIV. 377. Archiv d. Pharmac. 10. 221.

H. Beckurts gyanus szegfűszeg olajat vizsgált meg, melynek sárgás színe és csak kevéssé aromaticus illata volt, de mindazonáltal illata nem ütött el a szegfűszeg olaj jellemzetes szagától. Fajsúlyja 1.03 volt, tehát nem felelt meg az előírt fajsúlynak (1.041—1.060); a próba-üvegen elfújtatott csepp, Brómgőzők behatása alatt a sajátlagos kék v. violaszín színváltozás helyett, fekete színt mutatott; valamint 4 gramm bor-szeszben oldott 1 cseppje, felhígított Vaschlöríd oldata által szintén nem kékre, hanem zöldre festetett. Vízfürdőből átpárologatván, a nyert átpárolmány víztiszta, kellemetes gyümölcsaetherekhez hasonló illatú volt; a visszamaradt, átnempárolgott résznek Kalilúggal való kezelése folytán kitűnt, hogy a vizsgált olaj: tiszta szegfűszeg olajnak, Hangyasavas propylaether és egy az Eugenóltól teljesen különböző csekély értékű Phenolnak keveréke.

H. Gy.

25. Vasas narancsszörp.

Archiv. d. Pharm. 11. 221.

Vasas narancsszörp (Syrupus Aurantii ferratus), Sciroppo di mellarancio ferruginoso elnevezés alatt Carlo Pavesi által készíteve dicsérettel említették fel a „L' Orosi“ című olasz szaklapban (Anno VI. Nr. 9.), az állíttatván róla, hogy a vas és narancs minden jó tulajdonságait és gyógyhatását egymagában egyesíti, s a mellett egész kellemetes jó ízű, a

vasnak kellemetlen fém ízét teljesen elfedvén. Készítési módja a következő: 10 érett narancs 75 gramm Vasporról 14 napig levegő hozzájárulta mellett pállíttatik, azután kisajtoltatván, a szűret 500 gramm cukor porral és 75 gramm Citromvízzel szörppé főzetik. *H. Gy.*

C) TÁR CZA.

2. **Krécsy Béla.** A chemiai elemek periódusos törvényéről és azoknak természetes rendszeréről.

(II. Folytatás.)

IV.

Az atómsúlyok között való számbeli összefüggések.

Daczára, hogy P r o u t hipotézisének nem sikerült az elemek közötti rokonság bebizonyítása: ez még korántsem riasztotta vissza a chemikusokat attól, hogy annak lehetőségét tovább is ne nyomozzák.

Csakhamar az tűnt föl különösen, hogy bizonyos rokontulajdonságú elemek atómsúlyai között sajátsterű számbeli összefüggések fődözhetők föl. A legegyszerűbb ilyen összefüggés az volt, hogy némely elemnek az atómsúlya egészen vagy közelítőleg egyenlő egy másik elem atómsúlyával.

Egyenlő atómsúlyú elemek:

$$Co = 58.6; Ni = 58.6.$$

Közelítőleg egyenlők:

$$\begin{array}{lll} Fe = 56; & Mn = 55; & Cr = 53; \\ Pd = 106; & Rh = 104; & Ru = 103.5; \\ Os = 195; & Pt = 194; & Ir = 193 \text{ stb.}^{1)} \end{array}$$

S ezek az elemek az atómsúlybeli összefüggésen kívül, physikai és chemiai tulajdonságaikban is, a leghatározottabb rokonságot mutatják.

Vannak továbbá elemek, a melyeknek az atómsúlya igen közel kétszerese a másíknak; ilyenek:

$$\begin{array}{ll} O = 15.96; & S = 31.98; \\ M_o = 95.6; & W = 184. \end{array}$$

Az *O*, *S*, *Se* és *Te* elemek atómsúlyai pedig úgy állanak egymáshoz, mint: 1, 2, 5 és 8.²⁾

$$O = 16; \quad S = 32; \quad Se = 78; \quad Te = 128.$$

Sokkal szembetűnőbb azonban a viszony, melyet Döbereiner vett észre számos elemnek az atómsúlya között. Ő azt találta, hogy a physikailag és chemiailag leginkább hasonló elemcsoportok atómsúlyai egymással összevetve, közelítőleg ugyanazon különbségeket adják:

$$\begin{array}{l} Br-Cl = 80 - 35.5; \text{különbség} = 44.5; \\ J-Br = 127 - 80; \quad " = 47; \end{array}$$

¹⁾ Az atomsúlyokat egyszerűség okáért, az alábbiakban is, naggyobbrészt csak kerekszámokban használom.

²⁾ Berzelius. Lehrb. d. Chemie 1845. 3 k. 1178 l.

továbbá:

$$\begin{aligned} Na-Li &= 23-7; \text{ különbség} = 16. \\ K-Na &= 39-23; \quad \quad \quad = 16 \end{aligned}$$

Ha pedig a fönnebbi számokat viszonyos nagyságuk szerint hasonlíttjuk össze, azt találjuk, hogy a *Br* atómsúlya — ámbár csak közelítőleg — számtani közép arányos a *Cl* és *J* atómsúlya között s a *Na*-é, a *K* és *Li* atómsúlya között:

$$\frac{Cl + J}{2} = \frac{35.5 + 127}{2} = 81.25 = Br;$$

$$\frac{K + Li}{2} = \frac{39 + 7}{2} = 23 = Na.$$

Ilyen hármas csoport az elemek között több is található. Döbereiner ezeket triád-csoportoknak nevezte; a melyeknél tehát valamely elemnek az atómsúlya más két rokonelemnek az atómsúlya között, többé-kevésbé pontosan a számtani közép arányost képezi. Péld.

$$\frac{S + Te}{2} = \frac{32 + 128}{2} = 80 \text{ közelítőleg } Se = 79.5;$$

$$\frac{P + Sb}{2} = \frac{31 + 122}{2} = 76.5 \text{ köz. } As = 75;$$

$$\frac{Ca + Ba}{2} = \frac{40 + 137}{2} = 88.5 \text{ köz. } Sr = 87.5;$$

Az újabban felfödözött Gallium szintén beillik egy ilyen triád-csoportba.

$$\frac{Al + Jn}{2} = \frac{27.3 + 113.5}{2} = 70.4 \text{ köz. } Ga = 69.8 \text{ stb.}$$

Eme számbeli összefüggések, a mint a fönnebbiekből kiténik, elég szabatos törvényszerűséget mutatnak s épen nem csodálhatjuk, ha a chemikusok már kezdetől fogva elég fontosaknak tartották s folytonosan figyelmükre méltatták.

Döbereiner után a legújabb időkig számosan foglalkoztak e kérdéssel, s az atómsúlyokat a legkülönbözőbb módokon összeállítva, igyekeztek azokból mindenféle más számbeli összefüggéseket is kimutatni. Főképen Gmelin, Dumas, Pettenkofer, Lenssen, Odling, Newlands stb. foglalkoztak veles egyúttal a kérdésnek magyarázatát is igyekeztek fölláttani. Olyan egységes törvényt azonban, mely az összes atómsúlyokra érvényes lett volna, semmikép sem sikerült fölfedezniök.

Az atómsúlyok összeállításánál pedig azokat úntalan fölcserélték az aequivalens súlyokkal, sőt némelyek azt is megtették, hogy, mint Proust, az atómsúlyokat egész önkényesen a kétes értékű törvényszerűséghez alkalmazták. Így aztán természetes, hogy a mint egyik fél tévedésekbe s túlzásba esve következtetéseiben túlmént a valószínűség határán; akadtak olyanok is, a kik eme atómsúlyösszefüggésektől minden értéket megtagadtak s előttük az alig volt egyéb érdekes játéknál.

Mi azonban, hadd soroljunk elő még egy néhány példát.

A Prout hipotéziséből kiindulva, ezek a számbeli összefüggések képezték a folyton fejlődő csírákat, melyből a periódusos törvény manapság oly értékes gyümölcscsége érlelődött; s hogy ennek becseit eléggé méltathassuk, czélszerű, ha minden oldalról megismerkedünk az előzményekkel.

A nevezett vizsgálók a szabályszerűségek keresésénél többnyire Prout hipotézisét vették kiindulópontul. Azt állították, hogy az elemi atomok nem abszolút egyszerű, oszthatatlan részecskék, hanem csak több alsóbbrendű atomnak egyesülései; az egyesülés módja pedig kifejezhető: az atomsúlyok között való számbeli összefüggésekből levezethető általános képletekkel.

Dumas több analóg tulajdonságú elemcsoport összeállításánál, azt találta, hogy azoknál az aequivalens-súlyok számtani haladvány szerint növekednek. A növekedés a $+x d$ képlettel fejezhető ki:*)

	<i>O</i>	<i>S</i>	<i>Se</i>	<i>Te</i>
$a = 8$	8	16	40	64
$d = 8$	a	$a + d$	$a + 4d$	$a + 7d$
		<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>
$a = 7$		7	23	39
$d = 2 \times 8$		a	$a + d$	$a + 2d$
	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>
$a = 12$	12	20	44	68
$d = 8$	a	$a + d$	$a + 4d$	$a + 7d$

Mivel ez a növekedés, nemcsak a régi aequivalenssúlyokra, de a mai atomsúlyokra is érvényes, ezen csoportok tagjait, úgyis tekinthetjük, mint olyan elemeket, a melyek az *O*, *Li* és *Mg* atomjaiból valami $x d$ szerint növekedő anyagnak a hozzáarakódásából keletkeztek.

Bonyodalmasabb haladvány szerint magyarázhatók a következő atomsúlyok:

	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>
a = 19	19	35.5	80	127
d = 16.5	a	a + d	a + 2d + d'	2a + 2d + 2d'
d' = 28				

	<i>N</i>	<i>P</i>	<i>As</i>	<i>Sb</i>	<i>Bi</i>
a = 14	14	31	75	119	207
d = 17	a	a + d	a + d + d'	a + d + 2d'	a + d + 4d'
d' = 44					

Nemde ismét közel vagyunk a Prout-hipotéziséhez? Valóban Dumas-nak ez a felfogása nem egyéb, mint a Prout-hipotézisnek újabb, módosított kiadása. S hogyha a fönnebbi csoportokat összehasonlíttjuk az organikus chemiai homológ sorok molekulársúlyaival, az elemi atomsúlyok haladványszerű növekedése, csak nyer valószínűségben.

Tudjuk, hogy a homológ soroknál az egyes tagok CH_2 -vel vagyis 14 súlyrészszel növekednek; s az által mindig más és más rokon vegyületek keletkeznek. A különbség tehát a szomszédos tagok között mindig ugyanaz:

*) Wurtz. Atomistische Theorie. 1879. 140 l.

Paraffin sor. Methán $CH_4 = 16$) különbség = 14.
 Aethán $C_2H_6 = 30$) különbség = 14 stb.
 Propán $C_3H_8 = 44$)

Alkoholok. Methylalkohol $CH_4O = 32$) különbség = 14.
 Aethyl „ $C_2H_6O = 46$) különbség = 14 stb.
 Propyl „ $C_3H_8O = 60$)

Zsirsavak. Hangyasav $CH_2O_2 = 46$) különbség = 14.
 Eczetsav $C_2H_4O_2 = 60$) különbség = 14 stb.
 Propionsav $C_3H_6O_2 = 74$)

Hasonlóképen van ez a többi homológ soroknál.

Szóval, itt a sornak bármelyik tagja az elsőből a CH_2 hozzáadásával leszármaztatható.

Igy volna ez az elemeknél is; a melyeknél egy ismeretlen δ s a n y a g n a k haladványszerű sűrűsödéséből, a különböző tulajdonságú atóмок keletkeznének. Az egyes rokon elemi csoportok aztán úgy magyarázhatók, hogy ezeknél az δ s a n y a g n a k ugyanazon csoportoknál állandó, de a különböző csoportoknál szintén különböző alap mennyiségéhez, ugyanazon δ s a n y a g, az egyes csoportokra nézve jellemző haladvány szerint rakódott hozzá. Pl. a Kálium csoportnál:

Az δ sanyagból alap mennyiség = $7Li$; Na tehát = $(Li) 7 + \delta$ sanyag haladvány $16 = 23$.

K pedig = $(Li) 7 + \delta$ sanyaghaladvány $2 \times 16 = 39$ és i. t.

Vagyis az elemi atóмок szintén oly összetett radikálisok, mint az organikus chemiabeli molekula-gyökök, t. i. hogy chemia átalakulásoknál bomlás nélkül vihetők át egyik vegyületből a másikba; a különbség csak az köztük, hogy az orgánikus radikálisok elbonthatóks az őket alkotó alsóbbrendű atóмок előttünk ismeretesek; az elemi atóмокnaál pedig, legalább eddigi módszereinkkel még nem sikerült ezt bebizonyítani.

Az elősorolt számbeli összefüggések tehát, folyton közelebb vitték a kérdést egy általános törvényszerűséghez, a mely remélhetőleg az összes atómsúlyokat egybefoglalva, majdan egy tudományos értéktű szisztémát fog megállapítani. Igaz ugyan, hogy a triád-csoportok és D u m a s általános képletei, csak az egyes csoportokra voltak érvényesek; de jogosan már ezektől sem lehet minden becset megtagadni és hiba volna, csupán pusztá skepszisból, azokat a véletlen játékának tulajdonítani. *)

A vizsgálók előtt azonban szüntelen amaz általánosabb, magasabb cél lebegett; de fáradozásuk sokáig nem vitt a kellő eredményre s az óhajtott célnak elérése már a legújabb kornak jutott osztályrészéül.

(Folyt. köv.)

*) Nem szabadfelednünk, hogy a triádok természetes tagjai csakis rokon elemek lehetnek. Pl. az O, N és C szintén egy triádot képeznek $\frac{O + C}{2} = \frac{16 + 12}{2} =$

14 N s ilyen az atómsúlyok között még több található, de ha ezek nem rokon elemek között állanak fön, azok valóban fontossággal nem bírhatnak.

K. B.

D) VEGYES KÖZLEMÉNYEK.

10. Arsenes borok és keserűs.

A. Barthélemy (Compt. rend. XCVII. p. 752.) a múlt őszön egy dél-franciaországi bortermelő boraiban jelentékeny mennyiségű Arsenessavat talált; a borok más különben nem vóltak hamisítva, sem festve. Miután a borok szándékos megmérgezésének gyanuja nem foroghatott fönn, s másrésről feltűnt, hogy csak a régebbi hordókban levő borok tartalmaztak Arsént, míg az új hordóbeliek nem, magukban a hordókban vagy azok tisztítási kezelésében, kelle az Arsen előfordulásának okát keresni. És csakugyan kiderült, hogy mindazon hordók, melyekben a bor Arsenesnek találtatott, hígított kereskedésbeli Kénsavval lettek több ízben kimosva, hogy rossz szaguk elvétessék. Az ennek következtében megvizsgált Kénsav Arsénnel erősen fertőzöttnek bizonyult.

Az egészségügyi hatóságok figyelmébe annyiival is inkább ajánlható ezen tény, mivel a régi, dohos hordók tisztítására ezen eljárás már szélesebb körben is követésre talált.

Nem kevésbé megjegyzésre méltó A. Rattinger észlelése (Apotheker Ztg. Pharm. Centralb. 24. 382.) hogy a kereskedésbeli Kénsavasmagnésium olykor tetemes Arsénsavat tartalmaz. Az Arséntartalom itt is a só nyérésénél alkalmazott tisztátalan Kénsavra vezethető vissza. Jó hírnevű droguistától Magnesia sulfurica puriss. jelzés alatt egyízben oly sőt kapott, melynek kilójában 411 Milligr. Arsénsavat talált. Ha föl vesszük, hogy egy Mixtura laxans 30 gr. Keserűsőt tartalmaz, a beteg ezzel együtt 12.3 Milligr. Arsénsavat vesz be, mely hozzá még mérgeesebb, mint az Arsénessav, a melynek maximáldosisa pedig 5 Milligr. Miután pedig az Arsén a Keserűsóban Arsénsav alakjában volt jelen, megjegyzi Rattinger, hogy a Pharmakopöa vizsgálati eljárásával ki sem mutatható.

F. R.

11. Agyag edények mázának előállítása, egészségi szempontból.

A württembergi ipar- és kereskedelmi központi állomás chemiai laboratoriuma Stuttgartban, az 1882-ik évről kiadott jelentésében azon figyelemre méltó tényt közli, hogy az agyag industriában használt igen számos, ólomtartalmú és ólommentes máz között, csupán egy és pedig egy ólomtartalmú felel meg, mind a Hygieine, mind az agyagipar praxisa által fölállított követelményeknek. Ezen máz következőleg készíthető: 60 rész ólomglét (vagy 30—30 rész ólomglét és Miniom), 10 r. fehérré égő, kvarztartalmú agyag és 12 r. fehérré égő kvarzporral nedvesen megöröltetvén, ne-

hány napig, míg a keletkező hólyagok eltűntek, vízzel érintkezésben hagyandó, mire a víz lehűzésével a máz használatba vehető.

Miután a máz az edényeken 1100—1200° C. hőmérséknél egészen megolvadt, legalább négy-öt óráig ezen hőmérséknél megtartandó, hogy az agyaggal teljesen egyesülhessen. Az ólomoxyd ezen idő alatt részben elillan, részben az agyag Kovasavával, Kovasavas ólomná vegyül, mely oly hígított savak által, mint a háztartásokban előfordulók, vagy egyáltalán nem, vagy pedig csak igen jelentéktelen s mérgezést nem okozható mérvben támadtatik meg.

F. R.

12. Olaszhon bortermése 1883-ban.

Az olasz belügyminiszterium megalapításai szerint Olaszország bortermése 1883-ban összesen 28.437 millió Hektolitert eredményezett. Olaszország átlagos bortermése 27 millió Hektoliterrel van fölvéve, tehát a múlt évi termés közel $1\frac{1}{2}$ millió Hektoliter többletet mutat föl.

F. R.

13. Ausztria bánya- és kohászati termékelése 1881-ben.

Statist. Jahrb. d. k. k. Ackerbauminist. 1881. Chem. Centralbl. No. 2. 1884.

Termékek.	Méter- mázsa	1880-nal szemben		Száza- lék	Érték forintokban	1880-nal szemben		Száza- lék
		+	—			+	—	
I. Bányászati termékek.								
Aranyércz	7842	+	6562	512.66	12810	—	2490	19.39
Ezüstércz	123835	—	1897	1.51	3030297	—	103262	3.29
Higanyércz	482040	+	28400	6.26	491171	+	7199	1.49
Rézércz	44452	—	4814	9.77	247118	+	41643	20.26
Vasércz	6189638	—	778685	11.17	1788202	—	194044	9.79
Ólomércz	135424	+	27006	24.91	1030056	—	113956	9.96
Nick. és Cobaltérc	40033	+	24105	151.3	500	—	603	—
Horganyércz	273398	+	57759	26.78	361003	+	74466	25.99
Ónércz	10514	+	4274	68.49	—	—	—	—
Wismuthércz	135.6	—	—	—	—	—	—	—
Antimónércz	1870	—	150	7.42	20435	—	19938	49.38
Arsénércz	—	—	—	—	—	—	—	—
Uránércz	59	+	7.6	14.78	45975	+	12337	36.36
Wolframércz	625	+	29	4.86	6924	+	1788	34.81
Chromércz	2952	+	184	6.6	15498	—	1104	6.6
Kénércz	89178	—	15482	14.79	96922	—	15290	13.63
Tímós és Gáliczpala	811518	—	191414	19.08	63065	—	10279	14.01

<i>Termékek.</i>	Méter- mázsa	1880-nal szemben		Száza- lék	Érték forintokban	1880-nal szemben		Száza- lék
		+	—			+	—	
Mangánércz	91097	+	2353	2.42	95219	+	17382	22.33
Graphit	133792	—	3385	2.46	536693	—	28169	4.99
Asphalt	486	—	1525	75.83	861	—	1965	69.53
Barnaszén	89614983	+	5408514	6.42	16019507	+	643750	4.18
Kőszén	63433159	+	4536848	7.70	20746431	+	1339703	7.24

II. Kohászati termékek.

Arany	0.186	—	0.226	54.83	26046	—	32254	55.32
Ezüst	313.596	+	11.02	3.64	2794111	+	98003	3.63
Higany	3980.6	+	289.6	7.85	771908	—	3771	0.49
Réz	4819	—	182	3.64	355082	—	27075	7.08
Friss. nyersvas	3378436	+	515234	17.99	14957869	+	1866571	14.25
Öntött nyersvas	417962	+	78144	22.99	2613580	+	451777	20.89
Ólom	63857	+	7417	13.14	1159840	+	72972	6.71
Óloméleg	29961	—	5945	16.55	514813	—	137188	21.04
Nick. és C. (speise)	—	—	—	—	—	—	—	—
Horgany	41192	+	3635	9.68	708555	—	4157	0.58
Ón	394	+	103	35.4	43352	+	9469	27.56
Wismuth	5.84	+	0.5	9.36	—	—	—	—
Antimón	839.60	—	409.78	32.79	26106	—	15581	59.68
Arsén	—	—	—	—	—	—	—	—
Uránpraeparatum.	32	+	3.61	12.71	63327	+	5320	9.0
Kén	4356	+	335	8.33	30282	+	213	0.71
Szénkéneg	1779	+	881	98.10	46254	+	22906	98.10
Vasgálicz	11950	—	72	0.6	42180	—	2349	5.27
Kékkő	63308	—	3360	5.0	144984	—	6572	4.3
Kénsav	142677	+	20332	16.61	1211329	+	39549	3.37
Timsó	20404	—	634	3.01	145847	—	21089	12.63
Ásványi festék (az Uránpraeparatu- mok kivételével)	14674	+	832	6.0	33290	+	3424	11.4

14. Nagyszerű terv megvalósítására alakul Oroszországban, a szent-pétervári Herold szerint, egy részvénytársaság. Nem csekélyebb dolog forog ugyanis szóban, mint a kaspi tengertől a persiai tengeröbölíg terjedő közvetlen Naphta-csővezeték elkészítése.

15. A Ph. Ztg. híre szerint Japánban is egy Pharmakopöa kidolgozásához készülnek. Az e czélból kiküldött commissióba egy német is ki-neveztetett tagnak.

16. Statistikai adatok alapján, Nagybrittania és Amerikában az orvosi műtéteknél alkalmazásba jövő anæsthetizáló eljárás mellett, minden 2800 betegre csak egy áldozat esik. (D. Amer. Apoth. Ztg.)

17. Berlin város communítása és a német Edison-társaság közt tervezett szerződés már létrejött. A villamos világítással legelőbb el látandó városrészbe esik többek közt: a királyi várak, a kir. és korona hercegi paloták, az opera, a múzeum, a pósta, a rendőr-elnökség, az egyetem stb.

18. **Arséntartalmú bankjegyek.** A Washingtoni kincstárban, az újlag kiadott bankjegyek kezelésével elfoglalt nők és leányok között, a bankjegyeken alkalmazott Arséntartalmú festék okozta számos, részben súlyos mérgezési eset fordult elő.

19. **Oroszország aranytermelése,** a bányászati osztály jelentése szerint, a múlt évben következő volt: Keleti Szibériában 667 $\frac{1}{2}$ Pud, az Amuri területen 253 Pud, a többi kerületekben 217 $\frac{1}{2}$ Pud, nyugati Szibériában 12 $\frac{3}{4}$ Pud s az Uralban 190 Pud; összesen több mint 1340 Pud. Illetékes helyen mindazonáltal ezen eredménnyel nincsenek megelégedve, s azon nézetet táplálják, hogy az éjszaki Uralnak, mely mostanig még nem exploítáltatott, különösen gazdagnak kell lenni aranyban. A jövő hónapokban e célból geológok, mérnökök, geodátek, topographok, természetbúvárok és gyakorlott munkásokból álló külön tudományos expedíció szereltetik föl. Nagy reményeket fűznek ez expedícióhoz, mely hivatva van az Ural aranykincseit Oroszország számára végre teljesen föltárni.

E) TÁRSULATOK. SZEMÉLYEK.

2. *Louis Thuillier*, a francia Cholera-Kommissió tagjának emlékére, ki Egyiptomban a ragálynak áldozatul esett, a párisi École normale vestibuljében, fekete márványból készült emléktáblát helyeztek el. Arany betűs fölirata: „Louis Thuillier, mort pour la science, Alexandrie 1883.”

3. *Clöz S. dr.* a kémia és geológia-tanára a párisi École des Beaux-Arts-on,

4. *J. Lawrence Smith* hírneves mineralogus Louisville-ben (Kentucky) meghalt.

5. *Pillitz Vilmos*, a budapesti József-műegyetemen a borászati vegytan ny. rk. tanára, folyó év február havában Budapesten meghalt. Benne a tudományért lelkesülő, fiatal, munkaképes és fáradhatlan szorgalmú magyar vegyészek egyik legkiválóbb tagját veszítettük el.

6. A londoni Royal-Society, a kiosztandó két királyi érem közzül az egyikkel *Dr. Burdon-Sandon* physiologust (Oxford) tüntette ki. A Davy-érmeket *Berthelot* (Páris) és *F. Thomsen* (Glasgow) nyerték; az utóbbi nem rég a Copley-éremmel is tiszteltetett meg.

7. A párisi vegyészeti társaság ez évi elnökévé *Willm*, Lille-i tanárt választotta meg; alelnökké *Ogier*-t és *Clermont*-t; a bizottmányba pedig: *Lauth*, *Berthelot*, *Silva*, *Hanriot* és *Carnot*-t.